Hyperfeinfeldsystematik von 3d-Übergangselementen in den ferromagnetischen Wirtsgittern $ZrFe_2$ und Terbium

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jens Boysen
aus Dessau

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549614_0057

Druck: Copy-Center in Dahlem
Ladenbergstraße 2-4
1000 Berlin 33

Hyperfeinfeldsystematik von 3d-Übergangselementen in den ferromagnetischen Wirtsgittern $ZrFe_2$ und Terbium

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Physik

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jens Boysen

aus Dessau

1985

1.Referent: Prof. Dr. W.D. Brewer

2.Referent: Prof. Dr. K.D. Schotte

Tag der letzten Prüfung: 25.2.1986

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung 2

2. Grundlagen der Messung 4
   2.1 Beiträge zum Hyperfeinfeld 4
   2.2 Statische Kernorientierung 8
   Daten zur Kernorientierung 13

3. Experimenteller Teil 14
   3.1 Erzeugung tiefer Temperaturen 14
   3.2 Nachweis der Strahlung 15
   3.3 Probenherstellung 20

4. Zum Magnetismus allgemein 23

5. Spezielle Systeme 31
   5.1 $ZrFe_2$ 31
   5.11 Auswertung 33
   5.12 Diskussion 34
   5.2 Das Terbium 55
   5.21 Nachdenken über die Magnetisierung 60
   5.22 Auswertung und Diskussion 65

6. Zusammenfassung 87

7. Literaturliste

1. Einleitung

Systematische Untersuchungen von Hyperfeinfeldern an Fremdatomen in ferromagnetischen Wirtsgittern sind schon seit langem Gegenstand experimenteller Arbeiten. Mit derartigen Systematiken etwa in Abhängigkeit von der Konzentration der Fremdatome oder vom Wirtsmetall und vor allem in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Fremdatoms hofft man zumindest qualitativ die Mechanismen zu erkennen, die zu diesen Hyperfeinfeldern führen.

Umfangreiche und zum Teil abgeschlossene Untersuchungen sind in den 3d-Ferromagneten Eisen, Kobalt und Nickel sowie in dem 4f-Metall Gadolinium durchgeführt worden. In ferromagnetischen Legierungen, an denen oft auch nichtmagnetische Partner beteiligt sind, sind konzentrationsabhängige Messungen von großem Interesse, weil dadurch der Einfluß des magnetischen oder des nichtmagnetischen Partners auf das Gesamtverhalten der Legierung untersucht werden kann. Jedoch sind konzentrationsabhängige Messungen schwer zu interpretieren, da durch die große Anzahl der Fremdatome nicht nur die elektronische Struktur sondern auch das Gitter erheblich gestört wird, was nicht ohne Folgen für das magnetische Gesamtverhalten der Probe bleibt.

In unseren Messungen war die Fremdatomkonzentration so gering, daß sein Effekt auf das magnetische Verhalten der Probe als ganzes zu vernachlässigen ist. Andererseits ist bei derart geringer Konzentration der Abstand zwischen den Fremdatomen so groß, daß ihr gegenseitiger Einfluß aufeinander praktisch keine Rolle spielt. Man erhofft dadurch Aufschluß über die Kopplung zwischen Wirtsmetall und Gastatom zu bekommen.

Die klassischen Methoden, dies zu untersuchen, wie Magnetisierungsmessungen, spezifische Wärme, Neutronenstreuung, NMR, benötigen relativ hohe Konzentrationen, um den Fehler kleinzuhalten. Messungen mit Hilfe des Mössbauereffektes sind auf wenige Isotope beschränkt. Die Kernorientierung ist eine lokale Methode mit einer Vielzahl möglicher Isotope, die trotz sehr geringer Konzentration dieser Isotope die Messung von Hy-

perfeinfeldern ermöglicht. Die einzige Einschränkung ist ein begrenzter Temperatur- und Magnetfeldbereich.

Das eine System, das im Zuge dieser Arbeit untersucht wurde, ist die Lavesphase $ZrFe_2$ - eine ferromagnetische Legierung -, bei der der eine Partner magnetisch und der andere nichtmagnetisch ist. Da die Eisenatome in dieser Legierung den gleichen Abstand haben wie in reinem Eisen, hat man lange geglaubt, daß ihr magnetisches Verhalten dem einer verdünnten Eisenprobe entspräche. Hierüber weitere Informationen zu erhalten, dienten diese Messungen.

Das andere System ist das Element Terbium, ein Metall der Seltenen Erden (SE). Von diesen Metallen gibt es bisher nur eine Systematik für den Gadoliniumwirt, da es wie die 3d-Metalle ein "einfacher" Ferromagnet ist. Terbium dagegen zeigt eine starke magnetische Anisotropie und es war fraglich, ob die Methode der Kernorientierung befriedigende Ergebnisse liefern kann, da sie eine vollständig magnetisierte Probe voraussetzt.

2. Grundlagen der Messung

Als eine lokale Methode ist es möglich, mit der Kernorientierung an vereinzelten Atomen zu messen, die als Verunreinigungen in einen Wirt eingebaut werden können. Die Meßgröße ist die Anisotropie der emittierten Kern-γ-Strahlung, die die Information über die Hyperfeinaufspaltung liefert. Auf Grund der schlechten Auflösung der Nachweisdetektoren lassen sich die Übergänge zwischen den Zeeman-aufgespalteten Niveaux nicht trennen, aber wegen ihrer unterschiedlichen Besetzung bei sehr tiefen Temperaturen ist die ausgesandte γ-Strahlung anisotrop. Aus dieser Anisotropie läßt sich die Größe $\mu B_{hf}/(k_B T)$ berechnen. Zunächst sollen die Beiträge zum Hyperfeinfeld B_{hf} diskutiert werden und anschließend die Grundlagen der Kernorientierung.

2.1 Beiträge zum Hyperfeinfeld

Die Wechselwirkung zwischen der Elektronenhülle und dem Atomkern läßt sich nach einer Arbeit von Fermi und Segre /FES33/ wie folgt schreiben

$$H = -g_S\, g_I\, \mu_B\, \mu_N \left\{\frac{8}{3}\pi\delta(\vec{r})\ \vec{I}\cdot\vec{s} + \frac{\vec{I}\cdot\vec{L}}{r^3} + \left[\frac{3(\vec{I}\cdot\vec{r})(\vec{s}\cdot\vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I}\cdot\vec{s}}{r^3}\right]\right\} \quad (2.1)$$

wobei die einzelnen Größen folgende Bedeutung haben: $\vec{L}$, $\vec{I}$, $\vec{s}$ sind die Drehimpulsoperatoren der Elektronenbahn, des Kernspins und des Elektronenspins und g_S, g_I sind die g-Faktoren für das Elektron und den Atomkern, μ_B, μ_N ihre magnetischen Momente.

Der Term $\vec{I}\cdot\vec{L}$ in der obigen Gleichung beschreibt die Wechselwirkung des Kernspins mit dem Bahndrehimpuls des umlaufenden Elektrons, der Term in den eckigen Klammern beschreibt das Dipolfeld, das ein Elektronenspin am Kernort hervorruft. Diese beiden Terme verschwinden für s-Elektronen und in Kristallen mit kubischer Symmetrie. Zu bemerken sei noch, daß für die 3d-Übergangsmetalle die Kristallfeldwechselwirkung groß ist

gegenüber der Spin-Bahnwechselwirkung. Das hat zur Folge, daß der Bahndrehimpuls keine Konstante der Bewegung ist und sein zeitlicher Mittelwert verschwindet: man spricht dann von einem "gequenchtem" Bahndrehimpuls, dessen Beitrag zum Hyperfeinfeld vernachlässigbar ist.

Der Term mit der δ-Funktion - genannt Fermikontaktterm - beschreibt die Magnetisierung durch den Elektronenspin direkt am Ort des Atomkerns. Dieser liefert einen Beitrag nur für die s-Elektronen, da allein ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort nicht verschwindet. Er kann als ein effektives Feld am Kernort ausgedrückt werden:

$$H_c = -g_I \mu_N \vec{B}_c \cdot \vec{I} \qquad (2.2)$$

wobei $\vec{B}_c$ dieses Feld ist und wie folgt geschrieben werden kann:

$$B_c = \frac{8}{3}\pi \; g_s \mu_B \vec{S} \, |\Psi(0)|^2$$

$|\Psi(0)|^2$ gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s-Elektronen am Kernort an, und $\vec{S}$ ist der Gesamtelektronenspin der in Frage kommenden s-Schale.

Nach Marshall /MAR58/ liefert dieser Kontaktterm im wesentlichen zwei Beiträge zum Hyperfeinfeld:

$$B_{hf} = B_{cp} + B_{cep} \qquad (2.4)$$

Es folgt eine Beschreibung beider Beiträge:

B_{cp}, das Corepolarisationsfeld
Zunächst glaubte man, daß nur ungepaarte s-Elektronen einen Beitrag zum B_{hf} liefern könnten, da sich bei gesättigter s-Schale die beiden Beiträge aufheben würden. Dies ergab ein falsches Vorzeichen des Hyperfeinfeldes. Sternheimer /STE52/ schlug vor,daß alle Rumpf-s-Elektronen (1s,2s,3s) durch den

resultierenden Spin der 3d-Elektronen polarisiert würden: die Austauschwechselwirkung zwischen den 3d-Elektronen und den inneren s-Elektronen bewirkt, daß Elektronen mit antiparallelem Spin sich "abstoßen" und die mit paralleler Spinorientierung sich "anziehen". Das führt zu einem Unterschied des radialen Anteils der Wellenfunktion für entgegengesetzte Spinorientierungen und ergibt schließlich eine unterschiedliche Spindichte am Kernort, auch für abgeschlossene s-Schalen. Man erhält ein Hyperfeinfeld am Kernort, das proportional zum Gesamtspin der d-Schale ist und schreibt:

$$B_{cp} = \frac{8}{3}\pi \; g_s \; \mu_B \; \langle \vec{S} \rangle \sum_{ns} \left[|\Psi(0,\uparrow)|^2 - |\Psi(0,\downarrow)|^2 \right] \qquad (2.5)$$

wobei der Ausdruck in den eckigen Klammern die resultierende Spindichte der Schale ns (S=1) am Ort des Atomkerns ist. Für die inneren Schalen ergeben sich negative resultierende Spindichten, was zu einem negativen Hyperfeinfeld führt. Es ist damit entgegengesetzt zum externen Polarisationsfeld B_{ex} gerichtet. Für die Beiträge der äußeren s-Schalen gilt das Gegenteil.

B_{cep} der Beitrag der Leitungselektronen

In der Reihe der 3d-Übergangsmetalle wird das Leitungsband im wesentlichen durch die 4s-Elektronen gebildet. Ihre Polarisation kann nach Stearns /STE71/ auf zweierlei Art erfolgen:

$$B_{cep} = B_{4s} + B_{\Sigma} \qquad (2.6)$$

Einerseits werden die Leitungselektronen - ähnlich wie die Rumpfelektronen - durch den resultierenden Spin der 3d-Elektronen polarisiert (B_{4s}), nur daß die Argumentation genau entgegengesetzt verläuft, was zu einem positiven Beitrag zum B_{hf} führt.

Der zweite Term berücksichtigt die Leitungselektronenpolarisation, die durch die Nachbaratome oder von weiter entfernten

Atomen hervorgerufen wird, wenn sie ein magnetisches Moment besitzen. Es handelt sich hierbei um eine langreichweitige Wechselwirkung, deren Amplitude im Ortsraum oszilliert und mit $1/R^3$ abnimmt /RUK54/.

$$\frac{\Delta\rho_s}{\rho} = \text{const}\ \frac{2k_FR\cos(2k_FR) - \sin(2k_FR)}{(2k_FR)^4} \qquad (2.7)$$

Man erwartet hier allerdings nur wesentliche Beiträge von den nächsten Nachbarn.

Diese drei Beiträge B_{cp}, B_{4s}, B_Σ sind die, die wesentlich zum B_{hf} beitragen. Unter gewissen Annahmen läßt sich der Beitrag $B_{cep} = B_{4s} + B_\Sigma$ abschätzen. Nimmt man an, daß die Polarisation der Leitungselektronen proportional ist zur Sättigungsmagnetisierung σ_w des Wirtes, dann ist

$$B_{cep} \propto \sigma_w R_{cp} \qquad (2.8)$$

wobei R_{cp} die effektive Hyperfeinfeldkonstante des betreffenden Atoms ist. Über die Reihe der 3d-Metalle sollte sie sich etwa linear mit der Kernladungszahl ändern. Kennt man nun die Hyperfeinfelder am Ca bzw Cu in dem zu untersuchenden Wirtsmetall - bei beiden nimmt man an, daß sie kein eigenes Moment haben - lassen sich durch eine lineare Interpolation zwischen beiden die Beiträge der Leitungselektronenpolarisation zum B_{hf} auch für die anderen Elemente der 3d-Reihe abschätzen. Die Differenz zum gemessenen Hyperfeinfeld beruht dann auf der Corepolarisation durch das eigene Moment.

$$B_{cp} = B_{hf} - B_{cep} \quad , \quad \frac{B_{cp}}{R_{cp}} = \mu(\mu_B) \qquad (2.9)$$

Allerdings sind die Werte für R_{cp} wegen der s-d Mischung in metallischer Umgebung nicht genau zu berechnen.

Daß die Bahnbeiträge vernachlässigbar sind, gilt nur für die

d-Übergangselemente, von denen man weiß, daß die d-Zustände dicht unterhalb der Fermikante liegen und deswegen gequencht sind. Ganz anders ist die Lage bei den 4f-Elementen: hier liegen die Zustände der 4f-Schale weit innerhalb der abgeschlossenen $5s^2 6p$-Schale. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist damit stark gegenüber der Kristallfeldwechselwirkung, was zu einem starken Bahnbeitrag zum B_{hf} führt. Eine Ausnahme bilden Gd^{3+} und Eu^{2+}, für die L=0 ist.

Korrekturen zum B_{ex}

Das Feld B_{ex}, das von außen angelegt wird, ist nicht gleich dem Feld innerhalb einer gleichmäßig magnetisierten Probe.

$$B'_{ex} = B_{ex} - DM + B_{Lor} \qquad (2.10)$$

Der Term DM berücksichtigt die geometrische Form der Probe (Entmagnetisierungsfeld) und ist der Magnetisierung proportional. Für einen kugelförmigen Probenkörper erhält man:

$D=(4/3)\pi$, für eine Fläche $(N_F \perp B_{ex})$ $D=0$

$(N_F \parallel B_{ex})$ $D=4\pi$

das Lorentz-Feld ist $B_{Lor}=(4/3)\pi M$.

2.2 Statische Kernorientierung

Die Winkelverteilung der Gammastrahlen, die von radioaktiven Kernen ausgesendet werden, kann mit Hilfe der Entwicklung nach Legendrepolynomen beschrieben werden /BLG57/:

$$W(\theta) = 1 + \sum_k A_k P_k(\cos\theta) \qquad (2.11)$$

wobei die Symbole folgende Bedeutung haben:

$W(\theta)$ ist die Wahrscheinlichkeit einer Strahlungsemission in die Richtung θ.

θ ist der Winkel zwischen einer Quatisierungsachse - z.B. ein externes B-Feld - und der Richtung der Strahlungsemission.

P_k sind die Legendrepolynome der Ordnung k.

$k = 2,4,6,\ldots,\ k \leq \min(2I_j, L)$ wobei I_j der Spin des Ausgangsniveaus ist und L die Ordnung der Multipolstrahlung des beobachteten Überganges ist.

A_k sind die Koeffizienten, die die Strahlungsverteilung und die Strahlungsart beschreiben; bei isotroper Strahlung sind alle $A_k = 0$.

Da die Absorption bzw. die Emission von Strahlung aus einem Kernspinsystem durch seinen eigenen Drehimpuls beeinflußt wird, kann es dazu kommen - bei orientierten Kernen -, daß diese Strahlungseffekte anisotrop sind. Über die Messung dieser Anisotropie erhält man Information über den Grad der Orientierung des Kernspinsystems, die von dem kernmagnetischen Moment und dem Hyperfeinfeld abhängt.

Kerne bezeichnet man als orientiert, wenn ihre Spins bezüglich einer Achse im Raum ausgerichtet sind. Setzen wir voraus, daß wir ein Ensemble von Kernen mit dem Spin I haben, das eine Rotationssymmetrie bezüglich dieser Achse hat, so sind:

$$m = -I,\ -I+1,\ldots,\ I-1,\ I$$

die magnetischen Quantenzahlen bezüglich dieser Achse. Die Orientierung wird dann durch die relativen Besetzungszahlen a_m der magnetischen Unterniveaux charakterisiert; das heißt, es gibt 2I unabhängige Parameter mit folgender Normierung:

$$\sum_{m=-I}^{+I} a_m = 1$$

Hiermit lassen sich die sogenannten Orientierungsparameter

$B_k(I)$ definieren:

$$B_k(I) = \sum_m \sqrt{(2k+1)}\, \langle IkI\ ;\ m0\rangle\ a_m \quad , \quad k \leq 2I \tag{2.12}$$

wobei <...> ein Clebsch-Gordon-Koeffizient ist. Diese Definition der $B_k(I)$ führt zu sehr praktischen Ausdrücken für die $W(\theta)$-Formel und unterscheidet sich nur in der Normierung von den Orientierungsparametern des ursprünglichen Formalismus /TOL53/.

Um die Spins eines Ensembles von Atomkernen zu orientieren, muß:
die (2I+1)-fache Entartung aufgehoben werden,
die Entropie dieses Systems erniedrigt werden; was im Falle der statischen Kernorientierung bedeutet, daß die Temperatur dieses Systems erniedrigt werden muß.
Im thermischen Gleichgewicht wird die Besetzungsverteilung der magnetischen Unterniveaux durch den Boltzmannfaktor bestimmt:

$$a_m = \frac{\exp(-\beta m)}{\sum_m \exp(-\beta m)} \quad , \quad \beta = \frac{\Delta E}{k_B T} \tag{2.13}$$

Existiert am Ort des Atomkerns (mit dem magnetischen Moment μ) ein Magnetfeld B, erhält man äquidistante Zeemanniveaux, deren Abstände von der Größe

$$\Delta E = \frac{\mu B}{I}$$

sind. Eine ausreichende Orientierung erhält man schon, wenn die Hyperfeinwechselwirkung vergleichbar ist mit der thermischen Energie, das heißt

$$\mu\ B \simeq k_B\ T$$

Damit ergibt sich für ein Kernmoment $\mu = 1\mu_N$ ein Verhältnis $B/T \simeq 3 \cdot 10^3$ T/K. Bei einem Magnetfeld von B = 10 T ist eine

Temperatur von T = 3 mK erforderlich. Um diese Bedingung zu erfüllen, nutzt man die großen Hyperfeinfelder in ferromagnetischen Substanzen aus. Die tiefen Temperaturen kann man entweder in einem ^3He-^4He-Entmischungskryostaten erreichen, oder - wie es für diese Messungen - in einem adiabatischen Entmagnetisierungskryostaten.

Die Intensitätsverteilung der Kern-γ-Strahlung von orientierten Kernen wird in einer parametrisiereten Form der Gleichung 2.11 beschrieben:

$$W(\theta) = 1 + \sum_k F_k\, U_k\, Q_k\, B_k\, P_k(\cos\theta) \qquad (2.14)$$

wobei die einzelnen Größen folgende Bedeutung haben:
die F_k sind die Koeffizienten des beobachteten Strahlungsübergang zwischen dem Ausgangszustand I_i und dem Endzustand I_f und haben folgende Form:

$$F_k = (-)^{I_i - I_f - 1} \sqrt{(2I_f+1)}\,(2L+1)\, C(LLk\ ;\ L-L)\, W(I_f I_f LL\ ;\ kI_i)$$

C ist ein Clebsch-Gordon-Koeffizient und W ein Racah-Koeffizient. Die F_k verschwinden, wenn $k > 2L$ ist und k kann nur grade Werte annehmen, wegen der Paritätserhaltung der γ-Strahlung. Ist es ein Übergang gemischter Multipolarität, muß dies durch einen Mischungsterm berücksichtigt werden. Dieser Mischungsterm ist definiert als das Verhältnis der Amplituden der am Übergang beteiligten Multipolstrahlung:

$$\delta = \frac{\langle I_f \| L+1 \| I_i \rangle}{\langle I_f \| L \| I_i \rangle}$$

Die Größen L, L+1 bedeuten die Ordnung der Multipolstrahlung des Übergangs zwischen Ausgangszustand I_i und Endzustand I_f. Die F_k haben dann folgende Form:

$$F_k(L,L+1) = \frac{1}{1+\delta^2}\left[\, F_k(L,L) + 2\delta F_k(L,L+1) + \delta^2 F_k(L+1,L+1)\right]$$

wobei δ das Mischungsverhältnis beshreibt.
Die U_k sind die Korrekturfaktoren für die nichtbeobachteten Übergänge vom Zustand I des Mutterkerns zum Ausgangskern I_i des Tochterkerns: für $I_{m-1} \rightarrow I_m$

$$U_k^m = \sqrt{(2I_{m-1}+1)(2I_m+1)}\ (-)^{I_{m-1}-I_m-L_m}\ W(I_{m-1},I_{m-1},I_m,I_m;k,L)$$

ebenso -wie für die F_k- gilt, wenn die Multipolarität L_m des Übergangs nicht rein ist, daß dies durch Mischungsterme berücksichtigt werden muß.

$$U_k(L,L+1) = \frac{1}{1+\delta^2}\ [\ U_k(L) + \delta^2 U_k(L+1)]$$

Hierbei wird aber vorausgesetzt, daß zum einen kein Spin der nichtbeobachten Zwischenzustände kleiner als eins ist, und zum anderen die Lebensdauern dieser Zwischenzustände wesentlich kürzer sind als die Kernspingitterrelaxation. Im dem Fall $I_m < 1$ ginge die Orientierung verloren. Im Fall längerer Lebensdauern fände eine Umorientierung in dem jeweiligen Zustand statt. Dies müßte durch einen zusätzlichen Koeffizienten berücksichtigt werden.

Die Q_k sind Korrekturfaktoren für den endlichen Öffnungswinkel des Detektors, durch den die Winkelverteilung etwas "verschmiert" wird.

Die B_k sind die in (2.12) bereits definierten Orientierungsparameter. Alle diese Parameter sind tabelliert /BRE74,AVI68/.

Praktisch kann die Reihe in (2.14) fast immer nach 2 Termen (k=4) abgebrochen werden, oft schon nach dem ersten Term k=2, da häufig $B_4 \ll B_2$ ist. Wie aus (2.14) zu sehen ist, erhält man aus der Messung $W(\Theta)$ als Funktion der Temperatur Information über die Größe μB, vorausgesetzt die F_k und U_k sind bekannt. Andererseits erhält man über die U_k und F_k Aussagen über das Zerfallsschema, vorausgesetzt die Hyperfeinwechselwirkungsparameter sind bekannt.

Daten zur Kernorientierung /LED78/, /BRE74/, /AVI68/

Isotop	Energie keV	Spin [h/2π]	$Q_2U_2F_2$	$Q_4U_4F_4$	$\mu[\mu_N]$
^{60}Co	1172	5.0	-.4132	-.2270	3.754
	1332	5.0	-.4132	-.2270	3.754
^{54}Mn	835	3.0	-.4856	-.4171	3.302
^{51}Cr	320	3.5	.556	.0137	0.943
^{48}V	1310	4.0	-.3654	-.1308	2.011
^{46}Sc	1210	4.0	-.3651	-.1307	3.03.
^{160}Tb	298	3.0	-.3396	0.0	1.702
	1272	3.0	-.3404	0.0	1.702

Als Thermometer wurden je nach der Energie des Gastisotopes in der Probe entweder ^{60}CoFe, ^{60}CoNi oder ^{54}MnNi verwendet.

3. Experimenteller Teil

3.1 Erzeugung tiefer Temperaturen

Wie schon erwähnt, benötigt man Temperaturen der Größenordnung 3mK, um eine ausreichende Kernorientierung zu erhalten. Grundsätzlich sind heute zwei unterschiedliche Methoden gebräuchlich. Bei der einen Methode handelt es sich um ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Eigenschaft verwendet wird, daß sich unterhalb einer Temperatur von T = 0.7K ein Gemisch aus den Isotopen ^{3}He und ^{4}He zwei unterschiedliche Phasen bilden. Die eine ist reich an ^{3}He (bis 100%), die andere ist arm an ^{3}He (min. 6% ^{3}He, max. 94% ^{4}He). Stört man das Gleichgewicht in der ^{3}He-armen Phase dadurch, daß man an geeigneter Stelle das ^{3}He - es hat einen niedrigeren Siedepunkt - abpumpt, diffundiert es aus der ^{3}He-reichen Phase durch die Grenzfläche. Hierzu wird Energie benötigt und die ganze Flüssigkeit kühlt sich ab. Die heute käuflichen Verdünnungseinheiten erreichen im kontinuierlichen Betrieb eine Endtemperatur von T ≈ 5mK.

Bei der anderen Methode, die für die vorliegenden Messungen verwendet wurde, handelt es sich um die adiabatische Entmagnetisierung eines paramagnetischen Salzes (Cer-Magnesium-Nitrat: CMN). Es handelt sich dabei um Substanzen, bei denen die Entropie von einem von außen definierbar veränderbaren Parameter - einem externen Magnetfeld - und der Temperatur abhängt. Die während der isotermen Magnetisierung des Salzes auftretende Wärme wird an ein Wärmebad - in der Regel ist es ein 1K-Bad - abgeführt. Anschließend wird das System vom Wärmebad abgekoppelt und entmagnetisiert. Ist

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H < 0 \qquad (3.1)$$

was in der Regel zutrifft, kühlt sich das Salz ab. Die erreichbaren Endtemperaturen sind abhängig von den internen

Wechselwirkungen - seien sie magnetischen oder elektrischen Ursprungs - und lassen sich mit guter Genauigkeit wie folgt abschätzen

$$\frac{T_2}{T_1} \sim \frac{H_i}{H_1} \qquad (3.2)$$

wobei T_1 und H_1 die Anfangsbedingungen bedeuten. Ist H_i das interne Feld bei $H_1 = 0$, dann ist T_2 die erreichbare Endtemperatur. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß das Spinsystem und das Gitter nicht entkoppelt sind und die Gitterentropie bei den Anfangsbedingungen vernachlässigbar klein ist. Wir erreichten in unserem Kryostaten mit der Kühlsubstanz CMN eine Endtemperatur je nach Länge des Kühlfingers zwischen 4mK und 7mK /BOY76/.

Für den Entmagnetisierungsvorgang sind ganz bestimmte Anfangsbedingungen erforderlich: die Kühlsubstanz CMN muß in einem externen Magnetfeld von $B_{ex} = 4T$ auf eine Temperatur von $T = 1K$ abgekühlt werden. Die thermische Kopplung wird durch ein Austauschgas hergestellt. Der bereits beschriebene Kryostat /BOY76/ ist in einem wesentlichen Teil geändert worden. Das 1K-Bad ist jetzt als "geschlossener" Topf ausgelegt mit einer ca. 10mm Öffnung für die Pumpleitung. In dieser Pumpleitung ist außerdem noch eine "filmflowrestriction" eingebaut. Das hat zur Folge, daß die erreichbare Badtemperatur $T_B \leq 1K$ ist. Außerdem hat sich die "Lebensdauer" des Bades etwa verdoppelt. Gefüllt wird es durch ein Kaltnadelventil aus dem 4k-Bad.(Abb. 3.1, 3.2)

3.2 Nachweis der Strahlung

Der Nachweis der radioaktiven Strahlung und den Grad ihrer Anisotropie erfolgte mit Hilfe eines Ge(Li)-Detektors. Sicher ließe sich auch ein NaJ-Szintillationszähler verwenden. Da aber neben der γ-Strahlung der zu messenden Probe auch noch

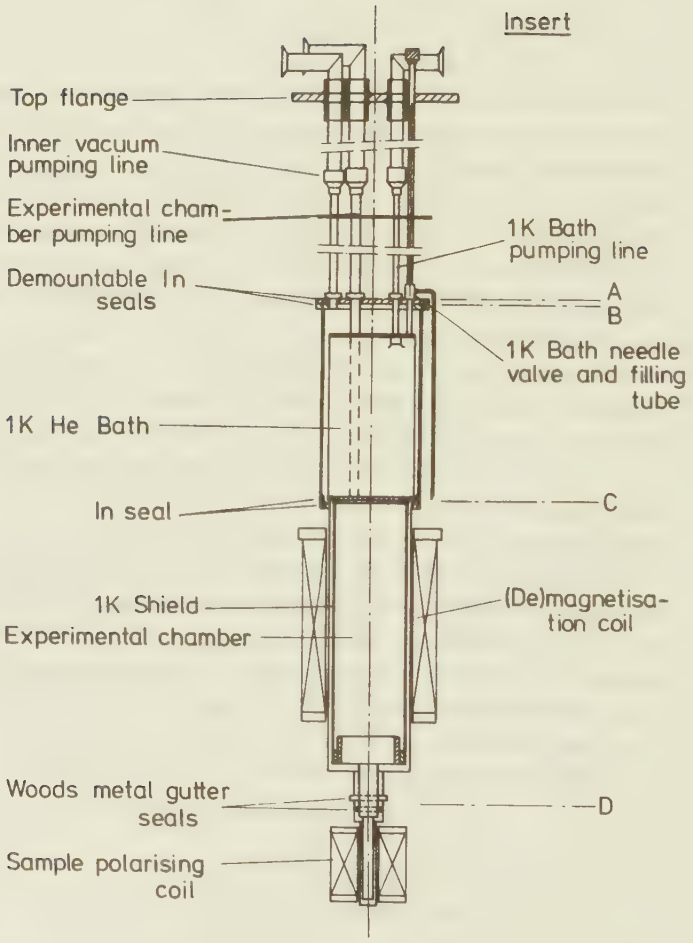


Abb.3.1 Einsatz des Entmagnetisierungskryostaten

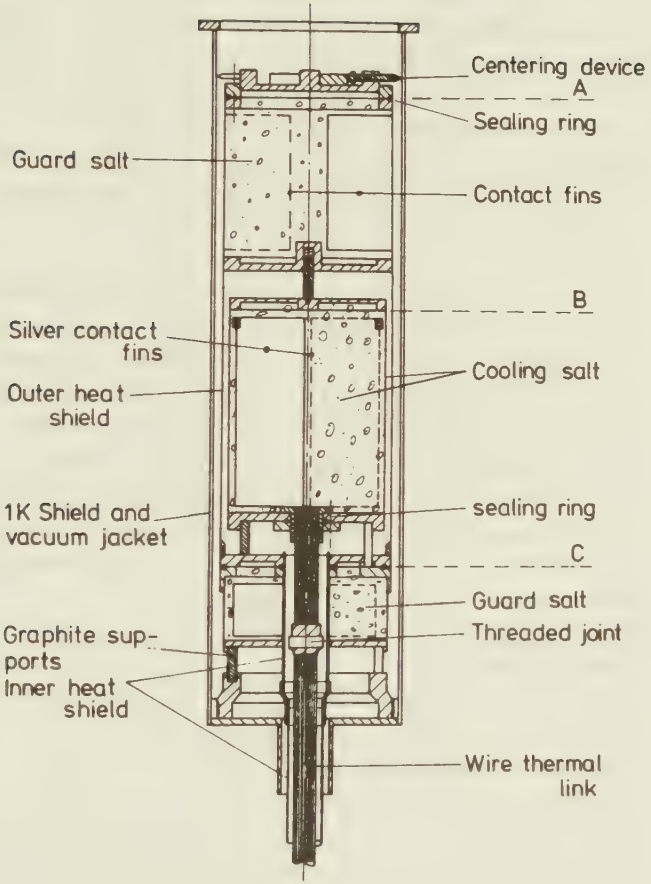


Abb.3.2 Aufbau der Salzpille im Experimentalraum

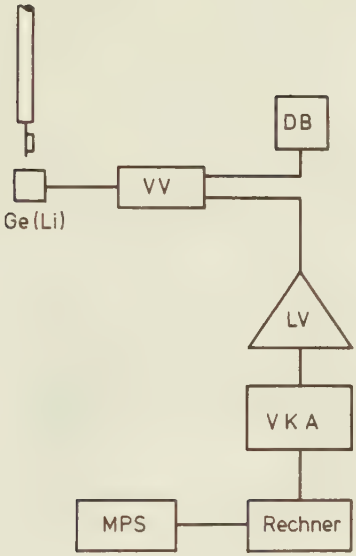
die eines NO-Thermometers - meistens jedoch zwei derartige NO-Thermometer - gezählt werden müssen, um einen möglichen Temperaturgradienten über die Probe zu erkennen, reicht häufig die mäßige Energieauflösung eines NaJ-Detektors nicht aus.

Für diese Messungen wurde ein großvolumiger Ge(Li)-Detektor verwendet, dessen Wirkungsgrad etwa 20% im Vergleich zu einem NaJ-Detektor beträgt. Seine Auflösung ist ca. 2keV bei 1MeV. Die Detektorimpulse wurden über eine Verstärkerkette (Abb.3.3) (bestehend aus einem Vorverstärker und einem Linearverstärker) auf einen ADC gegeben, der diese Signale digitalisierte und anschließend in einem Vielkanalanalysator abspeicherte. Die Zählzeit für ein Spektrum betrug 2000s. Danach wurde das gesamte Spektrum auf die Magnetplatte eines datenverarbeitenden System geschrieben und am Ende eines "runs" -i.e. Kühldauer des Salzes - zusammen mit den anderen Spektren ausgewertet. Das hat den Vorteil, daß man das Integral einer Linie im Spektrum ohne den Untergrund bestimmen kann. Dies ist wesentlich, denn im Normalfall - hier: Probe und zwei Thermometer - hat der Untergrund unter einer zu analysierenden Linie andere Orientierungsparameter als diese, da er von einer anderen Linie stammt. Dies würde zu falschen Ergebnissen führen. Ein Meßpunkt sah also folgende Arbeitsgänge vor:

1)Einstellung des Polarisationsfeldes
2)Abkühlen der Probe
3)Datenaufnahme - meist über Nacht
4)Aufwärmen der Probe
5)Zählen der "warmcounts"

Die Anisotropie $W(\theta)$ der Kern-γ-Strahlung ergibt sich, wenn man die Intensität der Strahlung, die man in einer bestimmten Richtung - hier parallel zur Quatisierungsachse - bei tiefen Temperaturen erhält, normiert auf die Intensität bei der Temperatur $T = \infty$, was gleichbedeutend mit isotroper Strahlungsverteilung ist.

$$W(\theta) = \frac{I(\theta,T)}{I(\theta,T=\infty)} \qquad (3.3)$$



LV : LINEARVERSTÄRKER

VKA : VIELKANALANALYSATOR

MPS : MAGNETPLATTENSPEICHER

DB : DETEKTOR BIAS

VV : VORVERSTÄRKER

Abb.3.3 Blockschaltbild zur Datenaufnahme

In den meisten Fällen reicht eine Temperatur von T = 1K aus, um eine isotrope Strahlungsverteilung zu erhalten. Bei Messungen an den Seltenen-Erd-Metallen sollte wegen der großen Hyperfeinfelder diese Temperatur 4K oder mehr betragen.

3.3 Probenherstellung

Die Proben wurden durch Schmelzen auf einem wassergekühlten Kupferfinger in einem Hochfrequenzofen hergestellt.

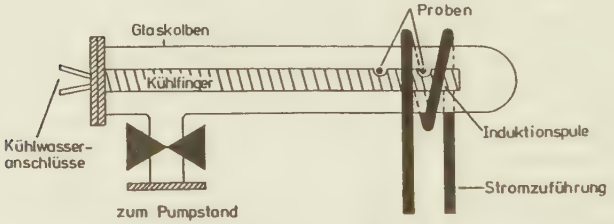


Abb.3.4 Anordnug zur Probenherstellung

Für die Legierung $ZrFe_2$ hatten die Ausgangsmaterialien eine Reinheit von 99.99% (4N der Firma Metals Research), deren Oberflächenverunreinigungen durch Ätzen in einer Mischung aus Flußsäure, Salpetersäure und Wasser (Verhältnis 1:2:4) beseitigt wurden. Die radioaktiven Isotope der 3d-Übergangsreihe (TM), die als Verunreinigungen in diese Legierung eingebaut werden sollten, lagen als wässrige Lösungen in Form von $(TM)Cl_2$ vor. Eine hinreichende Menge dieser Lösung wurde eingedampft und in Methanol wieder aufgenommen. Von der so gewonnenen Lösung wurden einige Tropfen (ca. 5 - 10 µCi) auf ein Stück Eisenfolie aufgetropft und wieder eingedampft, anschließend in einer Wasserstoffatmosphäre bei 700^0C reduziert und dann bei 900^0C in das Eisen diffundiert.

Das so "aktivierte" Eisen wurde zusammen mit einem entsprechendem Stück Zr (Atomverhältnis 2:1, Massenverhälnis 1.224:1) auf den wassergekühlten Kupferfinger gelegt und in höchstreiner Argonatmosphäre geschmolzen. Um die restlichen Verunreinigungen (meist O_2) der Argonatmosphäre zu binden, wurde zunächst ein Stück Gd-Metall (als Getter) geschmolzen. Da beim $ZrFe_2$ die Legierungsbildung ein exothermer Vorgang ist, ließ sich die Reaktion selbst und auch ihr Ende gut beobachten. Vorsicht ist beim Wiederaufwärmen der Probe geboten, denn die Legierung ist sehr spröde und hat einen großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, d.h., sie kann dabei sehr leicht zerplatzen.

Die so gewonnene Probe hatte die Form eines Rotationsellipsoids, der wegen der bereits erwähnten Sprödigkeit nicht weiter behandelt werden konnte (e.g. schneiden, walzen etc.). Zwei gegenüberliegende Punkte wurden mit einem Ultraschallötkolben verzinnt, um sie einerseits an den Kühlfinger des Entmagnetisierungskryostaten zu löten und andererseits ein zusätzliches Thermometer direkt auf die Probe anzulöten, damit ein möglicher Temperaturgradient über die Dicke der Probe bestimmt werden konnte, denn das andere Thermometer wurde direkt auf den Kühlfinger gelötet (Abb.3.5).

Die Terbiumproben wurden in ähnlicher Weise hergestellt: auf ein Stück polykristallines Terbium (3N) wurde die Aktivität in Form einer Methanollösung getropft, eingedampft, in Wasserstoffatmosphäre reduziert und wie oben in einer Argonatmosphäre geschmolzen. Anschließend wurden die Proben gepreßt, um Scheiben von ca. 1mm Dicke zu erhalten. Sie sind dann im Reaktor des Hahn-Meitner-Institutes aktiviert worden, um ^{160}Tb zu erhalten, mit dessen Hilfe die Magnetisierungskurve bestimmt werden sollte. Sie sollte mit früheren Messungen verglichen werden.

Von allen Verunreinigungen wurde angenommen, daß sie homogen in der Probe verteilt sind und keine Cluster bilden. Zusätzlich wurde angenommen, daß die Verunreinigungen im $ZrFe_2$

die Gitterplätze des Eisens besetzen, was sicher problematisch ist für das Scandium, da es dem Zirkon ähnlicher ist als dem Eisen. Doch darauf soll in der Auswertung näher eingegangen werden.

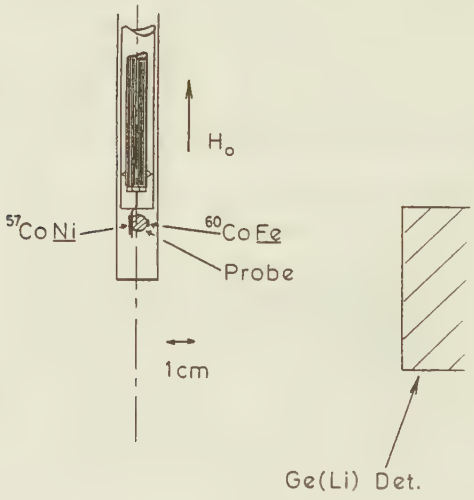


Abb.3.5 unterer Teil des Kühlfingers

4. Zum Magnetismus allgemein

Die magnetischen Eigenschaften eines Atoms werden durch seine Elektronen hervorgerufen und zwar einerseits durch den Eigendrehimpuls der Elektronen und andererseits durch ihren Bahndrehimpuls. Da in der Regel in den meisten Metallen der Bahndrehimpuls gequencht ist und damit keinen Beitrag liefert, ist es eigentlich das Pauli-Prinzip, das von den energetisch gleichwertigen Grundzustandswellenfunktionen alle bis auf die mit der größtmöglichen Multiplizität verbietet, d.h. den mit dem maximal möglichen Gesamtspin (Hund's Regel). Das ist auch der Grund, warum kollektive magnetische Phänomene auf die Übergangselemente beschränkt sind, bei denen die Elektronenschalen mit niedriger Quantenzahl aufgefüllt werden. In einem ferromagnetischen Material sind die mit dem Elektronenspin verknüpften magnetischen Momente parallel ausgerichtet, was zu einer spontanen Magnetisierung führt, unabhängig vom externen Magnetfeld. Diese Magnetisierung bzw. ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich durch eine universelle Kurve beschreiben:

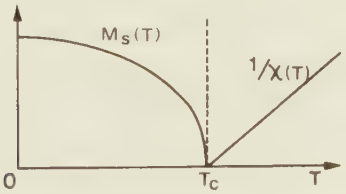


Abb. 4.1 Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung

1)die relative Magnetisierung für $T < T_C$ folgt einer Brillouinfunktion,

2)T_C: bei T_C verschwindet die spontane Magnetisierung,

3)oberhalb von T_C zeigt die Probe ein Curie-Weiss-Verhalten.

Der erste Versuch diese Phänomene zu beschreiben, geht auf P.Weiss zurück, der ein der Magnetisierung proportionales Molekularfeld postulierte:

$$H_M = \gamma_w M \qquad (4.1)$$

das die atomaren Momente ausrichtet. Der Effekt, der diese Ausrichtung zerstört, wird der Wärmebewegung zugeschrieben und aus der Beziehung:

$$\mu_B H_M \simeq k_B T_c$$

läßt sich das Molekularfeld zu $H_M \simeq 10^3 T$ abschätzen, viel zu groß, als daß man es durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung (~0.1T) erklären konnte. Obwohl die qualitative Beschreibung mit diesem Ansatz gelang, blieb der Ursprung des Molekularfeldes bis zur Entwicklung der Quantenmechanik unklar.

Heisenberg zeigte, daß dieses Feld das Resultat einer Austauschwechselwirkung ist, die kein klassisches Analogon hat: bei der Berechnung der Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen auf benachbarten Atomen tritt neben der Coulombwechselwirkung ein Energieterm auf, der auf der Ununterscheidbarkeit der Elektronen beruht und rein elektrostatischer Natur ist:

$$J_{1/2} \cdot \int \Psi_a^*(1)\, \Psi_b^*(2)\, H_{int}\, \Psi_a(2)\, \Psi_b(1)$$

wobei $\Psi_a(1)$ die Wellenfunktion des Elektron 1 am Atom a ist und $\Psi_b(2)$ die des Elektron 2 am Atom b. H_{int} beinhaltet die kinetische sowie die potentielle Energie zwischen den Elektronen untereinander und den Kernen. Entscheidend dabei ist die relative Größe der einzelnen Terme in H_{int}, die entweder ein positives $J_{1/2}$ - ferromagnetische Kopplung - oder ein negatives $J_{1/2}$ - antiferromagnetische Kopplung - ergeben. Die Spinabhängigkeit der Energie dieser beiden Zustände führte Dirac ein, so daß man heute die Austauschwechselwirkung wie folgt schreibt /HER66/:

$$E_{1/2} = -J_{1/2} \sum_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \qquad (4.2)$$

Dabei ist $\vec{S}$ der Gesamtspin eines Atoms; die Summe ist über die nächsten Nachbarn durchzuführen und für $J_{1/2}$ wird angenommen,

daß es isotrop ist. Die Nachteile dieses Modells sind:

1) nur im Bereich von $T \to 0$ und $T \to \infty$ läßt sich die Kopplung der Spins bestimmen,

2) der Überlapp der Orbitale der "magnetischen" Elektronen ist zu klein, um einen Ordnungeffekt hervorzurufen,

3) für die Sättigungsmomente erhält man ganzzahlige Vielfache von μ_B, was zumindest für die 3d-Übergangsmetalle experimentell nicht gefunden wird,

4) im Festkörper sind die äußeren Elektronen nicht mehr lokalisiert, sondern bilden Bänder in denen sie sich quasifrei bewegen können.

Besonders die letzten beiden Punkte führten zu einer Bandtheorie des Ferromagnetismus, die von Stoner /ST038/ beschrieben wurde. Dabei wird angenommen, daß nicht nur die 4s-Elektronen ein Band bilden, sondern auch die 3d-Elektronen. Unterstützt wird diese Annahme auch dadurch, daß man einen anomal großen Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen findet. Die Überlegungen zu diesem Modell sind folgende:

1) die d-Elektronen sind freibeweglich, so daß das Band eine parabolische Form in der Nähe der Fermienergie hat und ihre Zustandsdichte eine einfache Form hat:

$$n(E) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m^{3/2}) E^{1/2} \qquad (4.3)$$

2) die Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird auch hier durch ein Molekularfeld M beschrieben, das proportional zur Magnetisierung ist und die beiden Halbbänder mit Spin↑ und Spin↓ gegeneinander verschiebt:

$$\gamma_W M = \gamma_W \Delta N \mu_B$$

wobei ΔN der Unterschied der Anzahl der Elektronen in den beiden Halbbändern ist,

3)das d-Band und das viel breitere s-Band überlappen sich und beide sind bis zur Fermienergie besetzt. Das hat zur Folge, daß in beiden Halbbändern im Mittel eine nichtganzzahlige Anzahl von Elektronen vorhanden sein kann.

Mit diesen Annahmen erhält man eine Bedingung für das Auftreten ferromagnetischer Ordnung (Stonerkriterium):

$$\frac{3/2\ \Delta N\ \gamma_W\ \mu_B^2}{E_F - E_O} > 1 \qquad (4.4)$$

wobei E_f die Fermienergie und E_O die Energie der Bandunterkante ist.

Beide Modelle gehen von extremen Voraussetzungen aus: das Heisenbergmodell von lokalisierten und das Stonermodell von praktisch "freien" Elektronen, deren Bewegungen im Festkörper unkorreliert sind. Bandstrukturberechnungen haben aber ergeben /DUD71/, daß das 3d-Band mit ~4eV relativ schmal ist und die Elektronen eher atomaren Charakter haben, als daß sie "frei" sind. Die Verschiebung der beiden Halbbänder wird heute Korrelationseffekten zugeschrieben.

Es gibt verschiedene Faktoren, die die Bewegungsmöglichkeiten von Elektronen einschränken. Einer davon ist die gewöhnliche Coulombabstoßung zwischen gleichgeladenen Teilchen. Sie scheint aber nicht groß genug zu sein, die magnetischen Träger (Elektronen oder Löcher) auf ein und demselben Atom zusammenkommen zu lassen. Damit wird der Ursprung des Ferromagnetismus der intraatomaren Austauschwechselwirkung zugeschrieben, die durch die Hund'sche Regel beschrieben wird und die die Anordnung der Elektronen im Atom bestimmt. Damit ergibt sich, daß der Zustand ungepaarter Elektronen mit parallelem Spin eine niedrigere Energie hat, als der mit antiparallelem Spin. Ist ΔE die Energie, die benötigt wird, die Richtung eines Spinmomentes umzuklappen (bei T = 0), so wird heute angenommen, daß beide Halbbänder um genau diesen Betrag gegeneinander verschoben sind, wenn die Probe gesättigt ist. Die Bedingung für den

Ferromagnetismus wird dann:

$$(2/N)\ \Delta E\ n(E_F)\ V > 1 \qquad (4.5)$$

wobei $n(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante ist und N die zusätzliche Anzahl der Spins pro Atom, die parallel zur Magnetisierung zeigen. Diese Beziehung (4.5) zeigt, daß der Ferromagnetismus begünstigt wird, wenn die Zustandsdichte an der Fermikante groß ist. Abschätzungen der Beziehung (4.5) haben für Eisen ca. 1.11 und für Nickel ca. 1.23 ergeben. Solche Abschätzungen sind sehr schwierig und es gibt immernoch gewisse Zweifel darüber, wie die Austauschwechselwirkung zustandekommt und welche Stärke sie hat.

Diesen skizzierten Mechanismus beschreibt Hubbard /HUB63/ mit Hilfe eines Hamiltonoperators:

$$H_o = \sum_{k\sigma} E(k)\ n_{k\sigma}$$

$$H = H_o + H'$$

$$H' = \frac{V_o}{2} \sum_{j\sigma} n_{j\sigma}\ n_{j-\sigma}$$

Dabei beschreibt H_o die wechselwirkungsfreien Bandelektronen mit E(k) als Bandenergie, die unabhängig von der Spinorientierung ist. Die Größe n_k ist der Besetzungszahloperator für den Bandzustand mit dem Impuls k und der Spinorientierung ($\uparrow$bzw$\downarrow$). Der Term H' beschreibt die Wechselwirkung der Bandelektronen in vereinfachter Form: aus Bandstrukturberechnungen weiß man, daß das 3d-Band schmal ist, insofern ist es gerechtfertigt die elektronischen Wellenfunktionen durch Wannierfunktionen zu ersetzen, die am Gitterplatz lokalisiert sind. Dann ist n_j der Besetzungszahloperator der Wannierfunktion am Gitterort j mit der Spinrichtung σ und V_o ist der Erwartungswert der Korrelationsenergie für Elektronen an ein und demselben Gitterplatz. Vernachlässigt werden Korrelationen von Elektronen die an ver-

schieden Gitterplätzen lokalisiert sind. Ebenso wird außer acht gelassen, daß die 3d-Elektronen fünffach entartete Bänder bilden und daß es auch zwischen den Elektronen unterschiedlicher Teilbänder Coulomb- und Austauschwechselwirkungen geben kann.

Ein wichtiger Mechanismus der magnetischen Kopplung zwischen lokalisierten Momenten wird durch die RKKY-Wechselwirkung beschrieben /RUK54/. Hierbei werden die Leitungselektronen am Ort des lokalen Momentes spinpolarisiert. Diese Spinpolarisation der Leitungselektronen ist räumlich nicht beschränkt, sondern langreichweitig und oszillierend. Der Effekt, den das lokale Moment hervorruft ist folgender: dieser Gitterplatz wird von spinparallelen Elektronen bevorzugt, d.h. der Erwartungswert für spinparallele Wellenfunktionen ist hier größer als für antiparallele. Das ist gleichbedeutend einer konstruktiven Interferenz der verschiedenen Wellenfunktionen, die zwangsläufig mit zunehmender Entfernung vom lokalen Moment außer Phase geraten und dann destruktiv interferieren. Die ursprünglich einheitliche Verteilung der Elektronen mit parallelem Spin hat nun ein oszillatorisches Verhalten, dessen Amplitude mit der Entfernung stark abnimmt:

$$\frac{2k_FR\ \cos(2k_FR) - \sin(2k_FR)}{(2k_FR)^4} \qquad (4.6)$$

wobei k_F der Wellenvektor an der Fermikante ist und R die Entfernung vom Aufatom. Da das Gleiche für antiparallel spinorientierte Elektronen gilt mit genau dem entgegengesetzten Verhalten, bleibt die Ladungsverteilung nach wie vor gleichmäßig über den ganzen Kristall erhalten. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Kopplung sind folgende:

1) die Periodizität der Spindichteoszillation wird bestimmt durch den Wellenvektor und damit im wesentlichen durch den Fermivektor, was gleichbedeutend ist mit der Anzahl der

"freien" Elektronen;

2) sie ist langreichweitig, sicher von größerer Reichweite als der direkte Überlapp von Orbitalen benachbarter Atome;

3) es kann sich eine Vielfalt von Spinanordnungen bilden.

Messungen dieser Spindichteoszillationen an FeSi ergaben aldings, daß die Leitungselektronenpolarisation im Bereich des nächsten Nachbarn negativ ist /STE78/ und damit eine antiferromagnetische Kopplung hervorrufen würde. Da k_F von der Anzahl der Leitungselektronen abhängt, bedeutet das: es gibt zuviele 4s-Elektronen, so daß der erste Knoten der Funktion 4.6 innerhalb des nächsten Nachbarn liegt. Stearns nimmt nun an, daß die Kopplung durch die itineranten 3d-Elektronen hervorgerufen wird und sie schätzt nach 4.6 ab, wieviele (besser: wie wenige) 3d-Elektronen frei beweglich sein dürfen, damit der erste Knoten der Spindichteoszillation jenseits der nächsten Nachbarn liegt.

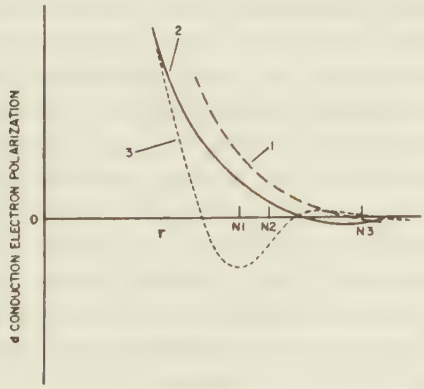


Abb. 4.2 Variation der $3d_i$-CEP als Funktion des Abstandes
2)reines Eisen, 1)weniger $3d_i$, 3)mehr $3d_i$ /STE79/

Ihrer Abschätzung zufolge dürfen nur maximal 5% der 3d-Elektronen itinerant sein, um diese Bedingung zu erfüllen. Diese Überlegung wird unterstützt durch Bandstrukturberechnungen

/DUD71/ und de-Haas-van-Alphen Messungen /GOL71/. Da die itineranten 3d-Elektronen eine ähnliche Symmetrie besitzen wie die lokalisierten 3d-Elektronen, ist die Stärke der Austauschwechselwirkung zwischen den $3d_i$ und den $3d_l$ (~1.5eV) erheblich größer als zwischen den $3d_l$ und den 4s (~0.4eV). Ihr Modell des Ferromagnetismus sieht wie folgt aus:

1) das Atom muß ein lokales Moment haben, dessen Zustandekommen dem des Stonermodells ähnelt;
2) es müssen einige wenige 3d-Elektronen itinerant sein, damit eine Kopplung zwischen den Momenten erreicht wird.

Qualitativ läßt sich nun über die 3d-Übergangsreihe folgendes sagen: zu Beginn sind praktisch alle 3d-Elektronen "frei"-beweglich und es bildet sich kein Moment. Weiter nach rechts in der Reihe nimmt die Kernladungszahl zu und einige der 3d-Elektronen werden stärker gebunden (die Bandbreite wird schmaler) jedoch gilt z.B. für Cr noch, daß alle d-Elektronen als itinerant angesehen werden. Für Mn gilt, daß es zwar ein lokales Moment hat, aber die Anzahl der d-Elektronen mit itinerantem Charakter ist zu groß und damit ist die Kopplung antiferromagnetisch. Umgekehrt für Fe, Co, Ni: hier ist die Zahl der $3d_i$ so, daß eine ferromagnetische Kopplung auftritt. In diesem Bild sind Co und Ni die "besseren" Ferromagneten als Eisen. Das wird durch die Tatsache unterstützt, daß Ni eine größere Konzentration von Cr als "Verunreinigung" verträgt als Eisen und weiter ferromagnetisch bleibt.

Allen Modellen gemeinsam ist, daß es sich hier um ein Vielteilchenproblem handelt, das exakt nicht lösbar ist. Man ist hier angewiesen auf Methoden der Approximationen, bei denen häufig die Anschaulichkeit eine sekundäre Rolle spielt.

5. Spezielle Systeme

Die Messungen zu dieser Arbeit sind an einer Legierung $ZrFe_2$ und an einem Metall der seltenen Erden,Tb,gemacht worden. Bei beiden Systemen wurden begonnene Messungen /GR81D/HEI81/ zu einer Systematik der Hyperfeinfelder an den 3d-Verunreinigungen in den beiden genannten Wirtsmetallen erweitert.

5.1 $ZrFe_2$

Legierungen sind seit langem schon von großem Interesse, da die Eigenschaften von Festkörpern durch das Legieren den speziellen Problemen angepaßt werden können. In letzter Zeit gibt es ein besonderes Interesse an den magnetischen Vertretern der Lavesphasen - benannt nach F.Laves, der die grundlegenden Arbeiten über diese Legierungsart durchführte. Für diese Phasen, der allgemeinen Summenformel AB_2, ist eine hohe Koordinationszahl charakteristisch. Sie beträgt im Mittel $13^1/_2$, während in reinen Metallen die Koordinationszahl höchstens 12 ist. Die beiden Partner A und B können aus fast allen Bereichen des Periodensystems stammen. Für die magnetischen Vertreter sind die Elemente des Partners A auf die 4d- bzw 4f-Übergangsmetalle beschränkt, wobei der Partner B dann aus der 3d-Übergangsreihe stammt. Die einzige Ausnahme bildet das System $ZrZn_2$ mit Zink als sp-Metall. Der wesentliche Grund für die Bildung dieser Legierung sind die Größenverhältnisse der beiden Partner; mit anderen Worten: es wird eine möglichst gute Raumausfüllung angestrebt. Im Fall harter Kugeln ist diese Forderung gewährleistet, wenn das Radienverhältnis

$$\frac{d_A}{d_B} = 1.225$$

beträgt. Natürlich stellen Atome keine harten Kugeln dar und deshalb ist der Bereich der Radienverhältnisse nicht so eng begrenzt, sondern variiert in der Realität zwischen ~1.1 und

~1.6 . Allerdings ist der stöcheometrische Bereich sehr eng begrenzt.

Auf Grund der obigen geometrischen Forderung der optimalen Raumausfüllung kristallisieren diese Legierungen auch in den am dichtesten gepackten Strukturen aus:

kubisch(bcc)	hexagonal(hcp)	hexagonal(hcp)
C15 ($MgCu_2$)	C14 ($MgZn_2$)	C36 ($MgNi_2$)

Die beiden hexagonalen Strukturen unterscheiden sich nur in der lateralen Verschiebung der hexagonalen Ebenen, die von den beiden Partnern aufgespannt werden. Welche der drei Strukturen aber stabil ist, wird - wie schon lange bekannt ist - durch die Elektronenkonzentration innerhalb der Brillouinzone bestimmt. Durch die Veränderung des Anteils eines dritten Partners der Pseudo-Lavesphase $A(B_{1-x}C_x)_2$ sind diese Elektronenkonzentrationen variiert und jeweils die Struktur untersucht worden. Das Ergbnis zeigt die Abb.5.1.

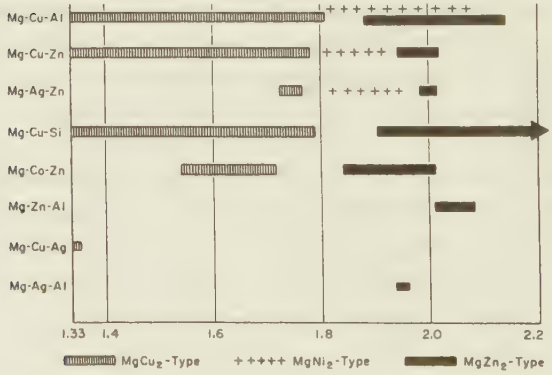


Abb. 5.1 Homogenitätsbereich als Funktion der Elektronenkonzentration /MAS56/

Die Legierung $ZrFe_2$ ist ein einfacher Ferromagnet mit einer Curietemperatur von 630K (vergleichbar mit der des Nickels). Messungen haben ergeben, daß das Zirkon kein eigenes Moment besitzt und daß die magnetischen Eigenschaften allein durch das Eisen hervorgerufen werden. Es hat in dieser Legierung ein magnetisches Moment von $1.62\mu_B$ /PIE63/, was rund 30% kleiner ist, als das in reinem Eisen ($2.2\mu_B$).

$ZrFe_2$ kristallisiert in C15-Struktur, ist also kubischraumzentriert (bcc) und da die Abstände der Eisenatome fast identisch mit denen in reinem Eisen sind /KAI68/, war das favorisierte Modell zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften, ein "verdünntes Eisenmodell". Dieses nachzuprüfen, dienen die hier diskutierten Messungen, denn sowohl die Hyperfeinfelder, als auch die daraus abgeschätzten magnetischen Momente der 3d-Übergangselemente in Eisen sind mittlerweile bekannt /RA080/. Die Elemente Nickel und Titan konnten nicht gemessen werden, da sie kein geeignetes Isotop für die Kernorientierung besitzen.

5.11 Auswertung

Messungen mit Hilfe der Kernorientierung liefern Zählratenunterschiede zwischen der Messung bei $T_w = \infty$ und $T_k \sim 7mK$:

$$W(\theta) = \frac{I(\theta,T_k)}{I(\theta,T_w)} = 1 + \sum A_k B_k\left(\frac{B_{eff}}{T}\right) P_k(\cos\theta)$$

A_k sind konstante Kerngrößen der nichtbeobachteten Übergänge, P_k beschreiben die Winkelabhängigkeit und B_k sind die Orientierungsparameter, die eine Funktion der Temperatur und des am Kernort wirkenden B-Feldes (B_{eff}) sind. Dieses setzt sich wie folgt zusammen:

$$B_{eff} = B_{hf} \pm (B_0 - DM)$$

Das Entmagnetisierungsfeld hat für unsere Probenform den Wert DM =.408T für die gesättigte Probe. Mißt man B_{eff} als Funktion von B_0, liefert der Achsenabschnitt ($B_0 \to 0$) die Größe und die

Steigung der Graden das Vorzeichen des Hyperfeinfeinfeldes bezogen auf das externe B_0-Feld. Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen die Messungen an den verschiedenen Isotopen. Die Messung am $^{54}MnZrFe_2$ /HEI81/ sind der Vollständigkeit wegen auch dargestellt.

Alle B_{eff} an den verschiedenen Verunreinigungen zeigen eine lineare Abhängigkeit vom externen B_0-Feld. Das ist schon ein Hinweis darauf, daß alle Verunreinigungen dasselbe Hyperfeinfeld haben und damit auch immer die gleichen Gitterplätze besetzen. Träfe dies nicht zu, würde man eine scheinbare Temperaturabhängigkeit des effektiven B-Feldes am Kermort messen. Für das Scandium, das dem Zirkon chemisch sehr ähnlich ist, könnte man vermuten, daß es Zr- sowie Fe-Gitterplätze gleichermaßen besetzt. Um Klarheit darüber zu gewinnen, wurden die gemessenen B_{eff}-Felder über der reziproken Gittertemperatur aufgetragen und wie aus den Abbildungen 5.4, 5.5 zu sehen ist, besteht diese Abhängigkeit nicht. Die Abweichung bei den Manganmessungen für kleine externe Felder deutet daraufhin, daß in diesem Fall die Probe magnetisch noch nicht gesättigt ist, denn bei höheren B_0-Feldern tritt diese T-Abhängigkeit nicht auf.

5.12 Diskussion

Baut man eine Verunreinigung als Gast in einen Wirt ein, spielen im wesentlichen zwei Größen für die Veränderung am Gastatom eine Rolle:

1) Gast und Wirt haben eine unterschiedliche Valenz, bzw. Ladung. Das führt zu einer Umverteilung der Leitungselektronen und wegen der Spinabhängigkeit dieser Umverteilung zu einer zusätzlichen Spinpolarisation (RKKY).

2) Gast und Wirt haben unterschiedliche Atomvolumina, was zu einem anderen Überlapp der äußeren Orbitale führen kann und einen Beitrag zum Hyperfeinfeld liefert. Dieser Beitrag ist in fast allen Fällen positiv und wird wegen der Diskrepanz zum Experiment von vielen Autoren als nichtzutreffend eingestuft.

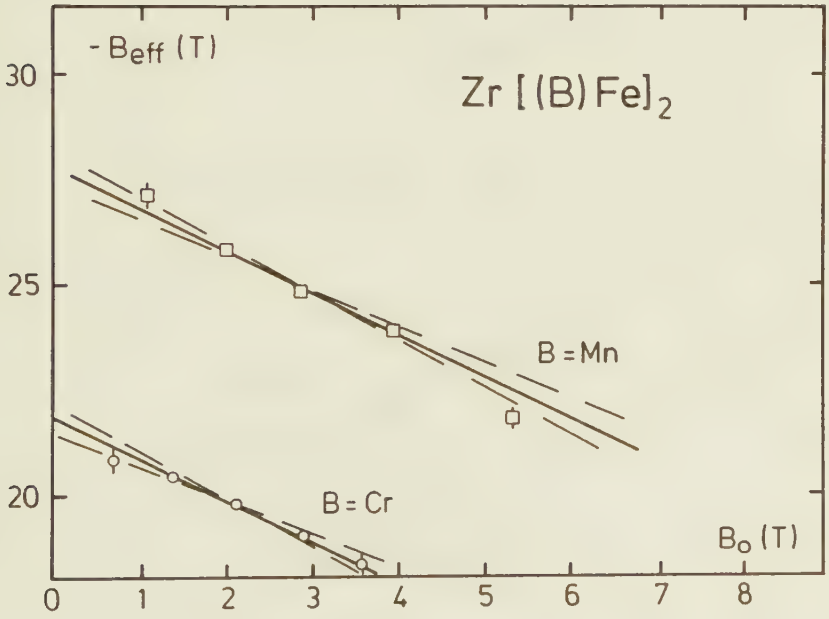


Abb.5.2 Effektives Magnetfeld am Ort des 3d-Verunreinigungsatoms als Funktion des externen Feldes B_0; die beiden gestrichelten Geraden deuten den Fehlerbereich an.

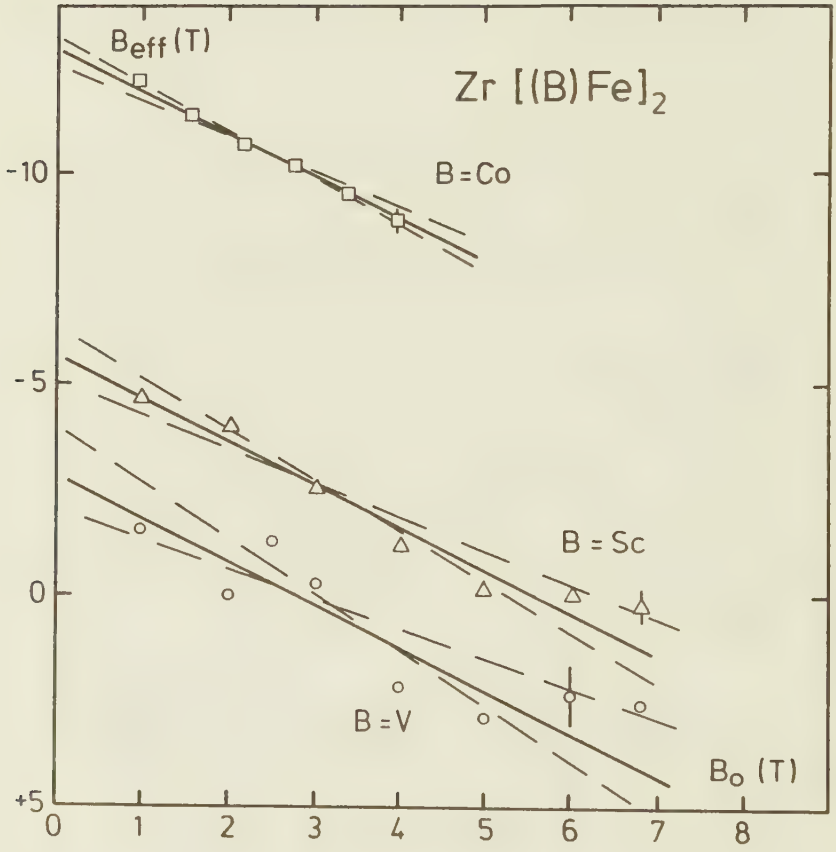
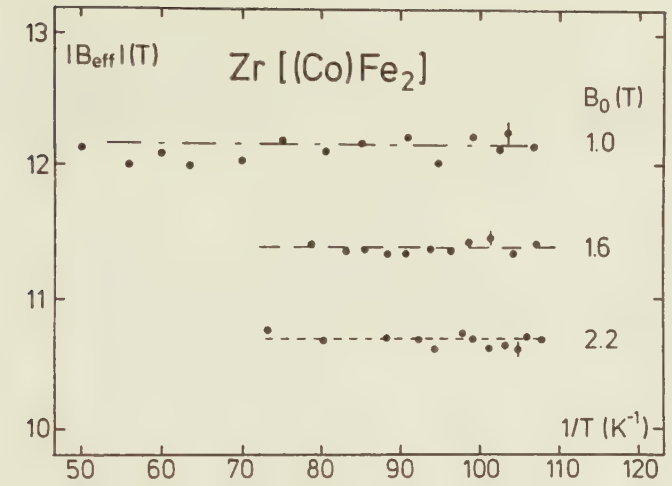


Abb.5.3 Effektives Magnetfeld am Ort des 3d-Verunreinigungsatoms als Funktion des externen Feldes B_o; die beiden gestrichelten Geraden deuten den Fehlerbereich an.



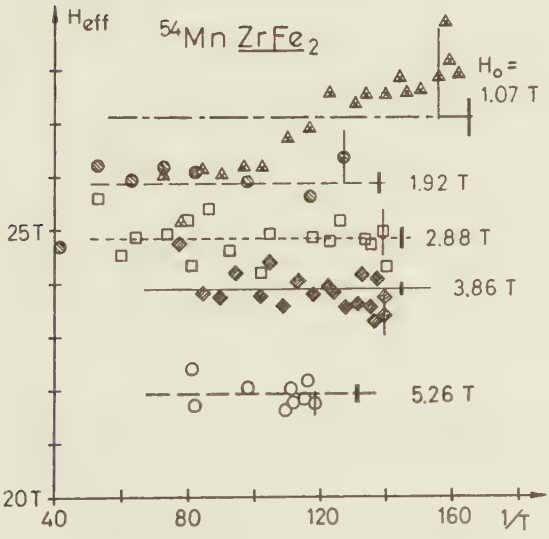


Abb.5.4 Effektives Magnetfeld am Ort des 3d-Verunreinigungsatoms als Funktion der Temperatur.

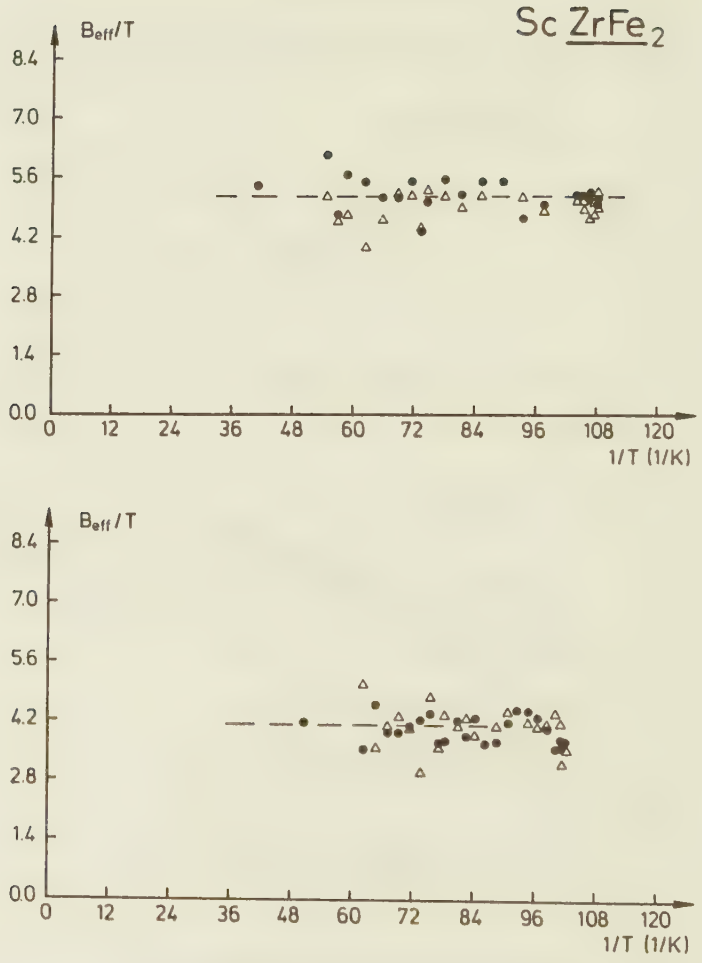


Abb.5.5 Effektives Magnetfeld am Ort des Scandiumatoms als Funktion der Temperatur, oben: B_0 = 1.0 T, unten: B_0 = 2.0 T

Wie bereits gesagt, besitzt Eisen in dieser Legierung ein magnetisches Moment und das Zirkon nicht und die Meinung war, daß durch die "Verdünnung" mit einem nichtmagnetischen Element das mittlere Moment der Legierung kleiner wird:

$$\bar{\mu} = \mu_0 + (\frac{d\bar{\mu}}{dc})c$$

wobei μ_0 das magnetische Moment des reinen Eisens, $\bar{\mu}$ das mittlere Moment der Legierung und c die Konzentration des nichtmagnetischen Legierungspartners bedeutet. Danach müßte die Legierung ein mittleres Moment von etwa $\bar{\mu} \simeq 1.5\mu_B$ haben. Die Diskrepanz zum gemessenen Moment pro Eisenatom von $\mu = 1.6\mu_B$ ließe sich nur damit erklären, daß die Bandstruktur der für den Magnetismus zuständigen Elektronen sich drastisch geändert haben muß. Nach der "Verdünnungstheorie" sollte das Moment am Eisen etwa gleichbleiben und, um dann das kleinere Moment der Legierung zu erklären, besäße das Zirkon ein kleines Moment, das antiferromagnetisch an das Eisenmoment koppelt.

Betrachtet man die relativen Positionen von Zirkon und Eisen im Periodensystem, müßte wegen der stärkeren Elektronegativität, das Eisen Elektronen vom Zirkon abziehen. Da beide Elemente der d-Übergangsreihe angehören, haben beide die gleiche Anzahl von Leitungselektronen mit s-Charakter. Eine Umverteilung der s-Elektronen würde zwar zu einem anderen Hyperfeinfeld führen, aber nicht zu einem anderen atomaren Moment. Eine andere Möglichkeit der Ladungsumverteilung bieten die "itineranten" d-Elektronen (d_i). Im Modell von M.B.Stearns /STE78/ sind die d-Elektronen der Elemente zu Beginn einer Übergangsreihe alle frei beweglich. Von der Mitte ab und besonders zum Ende einer Übergangsreihe überwiegen die lokalisierten d-Elektronen (d_l) und bilden die lokalen Momente zB. von Eisen etc.. Träfe es zu, daß das Eisen Elektronen mit überwiegend d-Charakter vom Zirkon abzieht, wäre die d-Schale am Eisen etwas mehr aufgefüllt. Eine vollere d-Schale hat aber zur Folge, daß die Differenz der Elektronenzahlen in den beiden Halbbändern

dieser Schale kleiner wird, sofern beide nur teilweise gefüllt sind und damit verringert sich auch das atomare Moment. Das steht zumindest nicht im Widerspruch zum Experiment.

Die Ergebnisse aus den Hyperfeinfeldmessungen sind zusammen mit den nach (2.9) abgeschätzten atomaren Momenten in der Tabelle 5.1 zusammengefaßt und der besseren Übersicht wegen sind sie in den Abb 5.6 , 5.7 dargestellt. Zum Vergleich sind die Werte für Eisen mit aufgenommen.

Tabelle 5.1

		$ZrFe_2$		Fe	
Gast	$R_{cp}(T/\mu_B)$	$B_{hf}(T)$	$\mu(\mu_B)$	$B_{hf}(T)$	$\mu(\mu_B)$
Sc	-5.5	-5.6	+0.12	-13.3	+0.38
Ti	-6.0	-	-	-12.2	-0.05
V	-6.5	-2.8	-0.48	-8.7	-0.77
Cr	-7.0	-21.9	+2.2	-6.6	-1.2
Mn	-7.5	-26.6	+2.6	-22.7	+0.87
Fe	-8.0	-20.3	+1.6	-33.9	+2.2
Co	-8.5	-13.0	+0.57	-28.7	+1.17
Ni	-8.5	-	-	-23.5	+0.41

Die Kurve verbindet nur die Messwerte der optischen Klarheit wegen und hat keinerlei theoretische Begründung. Die gestrichelte Gerade zeigt den Anteil des Hyperfeinfeldes, der von den Leitungselektronen (CEP) hervorgerufen wird. Für $ZrFe_2$ wurde er aus der Sättigungsmagnetisierung /WIE82/ berechnet, wobei zwischen den Elementen Ca und Cu linear interpoliert wurde. Die "Strich-Punkt-Gerade" ist aus dem Verhältnis der jeweiligen Eisenmomente abgeschätzt worden, wobei angenommen wurde, daß 5% der 3d-Elektronen nicht lokalisiert sind und damit auch einen Beitrag zur CEP liefern. Die Kreuze sollen andeuten, wie sich der Beitrag verschiebt, wenn die Interpolation nicht linear ist /CAM69/.

Was zuerst auffällt ist, daß das Maximum beider Kurven zu

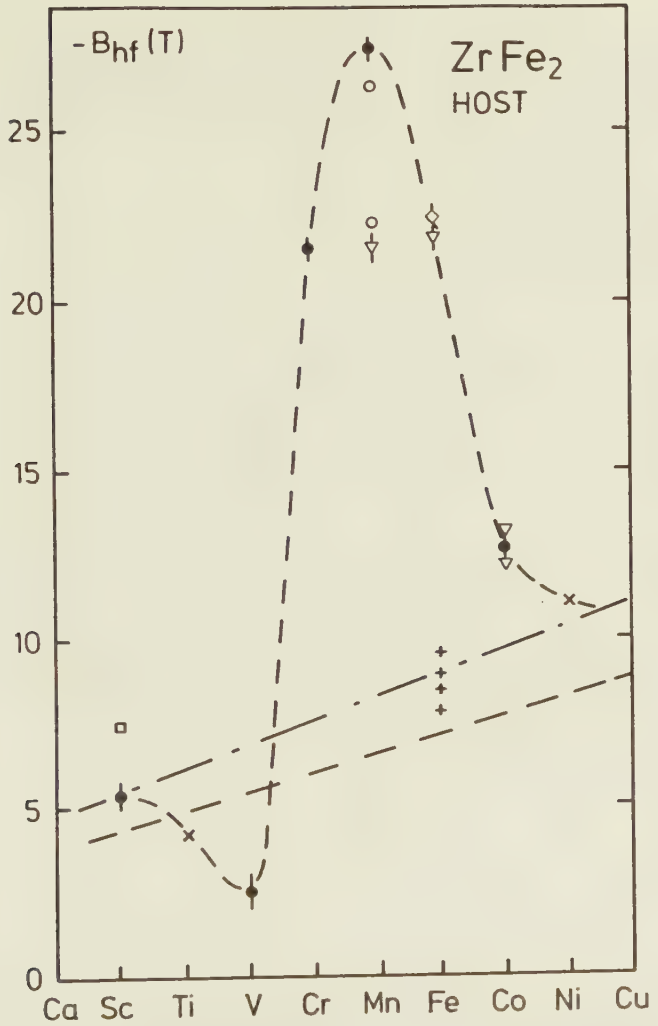


Abb.5.6 Hyperfeinfeldsystematik der 3d-Verunreinigungen in $ZrFe_2$, die Punkte sind unsere Messungen, o und ▽ sind NMR-Messungen, ◇ Mössbauer-Messungen; die beiden Geraden sind Abschätzungen zur CEP

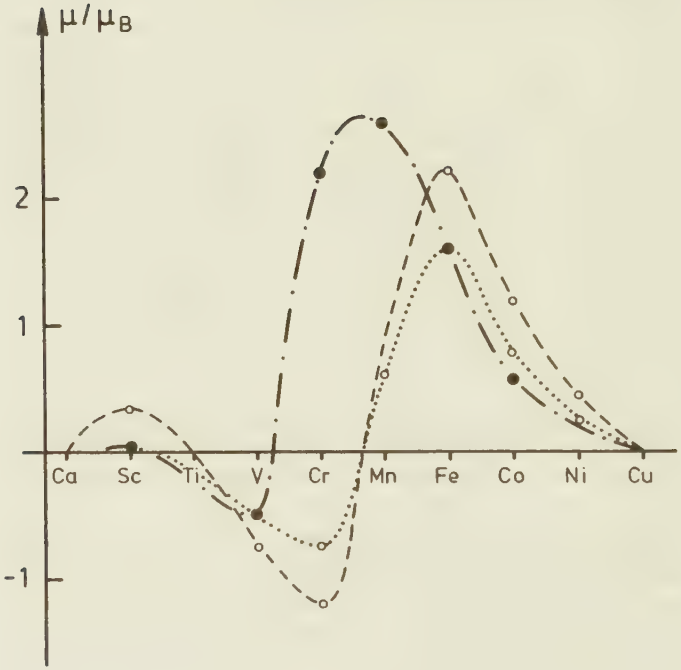


Abb.5.7 Lokale Momente der 3d-Verunreinigungen in $ZrFe_2$, zum Vergleich sind die Momente in reinem Eisen (gestrichelte Kurve) und die Momente für das "verdünnte Eisenmodell" (Text) mit aufgenommen worden (gepunktete Kurve)

niedrigerem Z verschoben ist. Am Größten ist der Unterschied am Chrom, das in reinem Eisen ein kleines negatives Hyperfeinfeld und damit ein negatives Moment hat /BOY82/. Im $ZrFe_2$ hat es ein relativ großes Hyperfeinfeld und ein positives Moment, das größer ist, als das des Eisens in dieser Legierung. Auch der Bereich, wo das atomare Moment sein Vorzeichen wechselt, ist zu niedrigerem Z verschoben und liegt nun zwischen den Elementen Vanadium (kleines negatives Moment) und Chrom (grosses positives Moment).

Es existieren eine Vielzahl von Messungen an diesem System, bei denen sowohl das Zirkon durch andere Elemente der gleichen Periode und der gleichen Gruppe ersetzt wurde, als auch das Eisen durch Elemente der 3d-Übergangsperiode /HIL82/. Diese konzentrationsabhängigen Messungen lassen sich allerdings nur schwer mit unseren Messungen vergleichen, da in unseren Proben die Konzentrationen der Verunreinigungen im ppm-Bereich lagen und Wechselwirkungen zwischen ihnen zu vernachlässigen sind. Jedoch lassen diese Messungen Tendenzen im magnetischen Verhalten erkennen, die zum Teil unsere Messungen bestätigen.

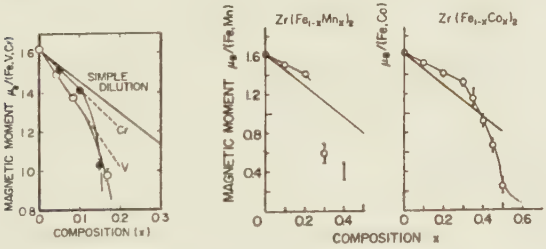


Abb. 5.8 Magnetisches Moment gewonnen aus der Magnetisierung der Legierung $Zr(Fe_{1-x}B_x)_2$ als Funktion der Konzentration x (B = V, Cr, Mn, Co)

Aus den obigen graphischen Darstellungen /KAN70,71/ schliessen die Autoren auf ein positives Moment für Kobalt und Mangan

in dieser Legierung, denn das mittlere Moment nimmt nicht so schnell ab, als wäre es eine einfache Verdünnung (durchgezogene Linie). Anders ist es für die Elemente Chrom und Vanadium. Hier ist der Abfall im linearen Bereich schneller als sei es eine einfache Verdünnung und deutet darauf hin, daß in diesen Fällen das magnetische Moment antiferromagnetisch an den Wirt koppelt.

$ZrFe_2Co$: $B_{hf} = -(13.0 \pm .5)T$; $\mu_{Co} = +(.57 \pm .1)\mu_B$

In diesem Fall stehen unsere Messungen im Einklang mit anderen /KAN74,MUR79/, wobei der große Fehler bei (allen) unseren abgeschätzten Momenten zurückzuführen ist auf die Ungenauigkeit der Hyperfeinfeldkonstante B_{cp}. Dieses Moment ist aber um die Hälfte kleiner als das, das man in reinem Kobalt (CoCo) mißt. Diese Verringerung des Momentes läßt sich mit einer lokalen Auffüllung des 3d-Bandes erklären. Folge dieser Auffüllung ist eine kleinere Differenz der Besetzungszahlen der beiden gegeneinander verschobenen Halbbänder für Spin↑ und Spin↓ und damit wird das lokale Moment kleiner. An eine Verschiebung dieser beiden Halbbänder, was auch eine Verringerung des Momentes zur Folge hätte, glauben die Autoren nicht. Wegen des linearen Abfalls der Größe des mittleren magnetischen Momentes der Pseudophase $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$ sind sie der Meinung, daß die Polarisation der Halbbänder in diesem Bereich erhalten bleibt. Demnach behalten beide B-Partner ihr jeweiliges Moment bis zur kritischen Konzentration von x = .3, oberhalb der die Legierung paramagnetisch wird.

NMR-Messungen am ^{59}Co in dem System $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$ lassen sich nur bis zu einer Kobaltkonzentration von x ≈ 0.07 durchführen. Darüberhinaus wurde die Linie so breit, daß die Mittenfrequenz nur schwer zu bestimmen war. Für die niedrigste Kobaltkonzentration erhalten Oppelt et al. /OPP77/ ein Hyperfeinfeld am Kobalt $B_{hf} = (-)12.1T$, dessen Größe aber mit wachsender Kobaltkonzentration sehr schnell kleiner wird. Ähnliche Ergebnisse mit dem gleichen Problem der großen Linienbreite erhalten auch Yamada et al./YAM80/. Ihr Wert ist mit $B_{hf} = (-)13.2T$ etwas

größer. Oppelt et al. vermuten, daß die große Breite der Resonanzlinie zurückzuführen ist auf Wechselwirkungen mit anderen Kobaltatomen nicht in der Schale der nächsten Nachbarn, sondern aus weiter entfernten Schalen. Insgesamt ergeben die verschiedenen Messungen an dem System $ZrFe_2Co$ vergleichbare Ergebnisse.

$\underline{ZrFe_2}Mn$: $B_{hf} = -(26.6 \pm .5)T$; $\mu_{Mn} = +(2.6 \pm .2)\mu_B$

Hier stehen unsere Messungen im Widerspruch zu den konzentrationsabhängigen Messungen /KAN71/. Aus den Magnetisierungsmessungen schätzt er für das Moment des Mangans, ebenso wie für das des Kobalts, einen Wert $\mu_{Mn} = .6\mu_B$ ab, weil diese Pseudophase den gleichen Abfall zeigt, wie beim Zulegieren von Kobalt. Wir messen das größte Hyperfeinfeld von allen Verunreinigungen und damit auch das größte Moment. Mangan als reines Metall ist antiferromagnetisch und hat ein Moment $\mu_{Mn} = .5\mu_B$ und auch das in reinem Eisen ist mit $\mu = .87\mu_B$ auch nicht viel größer, allerdings koppelt es ferromagnetisch. In den anderen beiden 3d-Ferromagneten sind die Momente mit $\mu = 3.1\mu_B$ in Kobalt und $\mu = 3.8\mu_B$ in Nickel wesentlich größer. Das läßt vermuten, daß die Lavesphase $ZrFe_2$, was das magnetische Verhalten angeht, etwa zwischen den Elementen Eisen und Kobalt anzusiedeln ist.

Nach Stearns /STE78/ ist Mangan an der Grenze zum Ferromagnetismus: einerseits hat es genügend 3d-Elektronen, um ein lokales Moment zu bilden, aber andererseits gibt es noch zu viele "freie" $3d_i$-Elektronen, um ferromagnetisch zu koppeln. Damit liegt der erste Knoten der RKKY-Wechselwirkung innerhalb des Abstandes zum nächsten Nachbarn (Abb. 4.2) und die Kopplung ist antiferromagnetisch. In dieser Legierung nimmt offenbar - wie auch in Fe, Co, Ni - die Zahl der itineranten Elektronen ab. Das ergäbe, unter Beibehaltung der Polarisation der beiden Halbbänder, erstens ein größeres Moment, das zweitens ferromagnetisch an den Wirt koppelt. Konzentrationsabhängige Messungen an dieser Pseudophase sind problematisch , da die Kristallstruktur von C15 → C14 wechselt, wenn ca. 30% der Ei-

senatome durch Mangan ersetzt sind und der Ferromagnetismus verschwindet. Problematisch deswegen, weil lokal durchaus eine Strukturänderung stattgefunden haben kann, während andere Bereiche noch kubisch (C15) und damit ferromagnetisch sind.

NMR-Messungen am System $Zr(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ wurden von Yamada et al./YAM81/ durchgeführt. Für eine Mangankonzentration x = 0.01 erhalten sie eine "Hauptresonanzlinie" der ^{55}Mn-Kerne bei ν = 225MHz. Das entspricht einem Hyperfeinfeld B_{hf} = (-)21.4T. Ersetzen sie weitere Eisenatome durch Erhöhen der Mangankonzentration, wachsen auf der niederfrequenten Seite Satellitenlinien, die sie den verschiedenen Mn/Fe-Konfigurationen der sechs Nachbargitterplätzen zuordnen können. Das geschieht indem sie die Intensität der jeweiligen Linie mit der Wahrscheinlichkeit vergleichen, bei der das Manganatom für die gegebene Konzentration 6Fe, 5Fe+1Mn, 4Fe+2Mn, ... Atome als Nachbarn hat. In dem Bereich, in dem die Pseudophase $Zr(FeMn)_2$ kubisch (C15-Struktur) ist ($x \leq 0.3$), sind die Abstände der Satellitenlinien untereinander praktisch konstant, bis auf die Differenz zwischen der Konfiguration bei der das Manganatom 6Fe und 5Fe+1Mn Nachbarn hat. Nimmt man auch hier den gleichen Frequenzabstand an, kommt man auf eine Frequenz von ν=246MHz, was einem Hyperfeinfeld B_{hf} = (-)22,4T entspricht, immernoch deutlich kleiner als das von uns gemessene. Dieses entpräche einer Frequenz ν=286MHz, also eine wesentlich höhere Freqenz als die, bis zu der die Autoren ihre Messung durchgeführt haben (250MHz). Mit wachsender Mangankonzentration verschieben sich alle Resonanzlinien zu kleineren Frequenzen, was daraufhindeutet, daß sich entweder die Leitungselektronenpolarisation als ganzes oder die Hyperfeinfelder am Eisen ändern, wegen des Einflusses der wachsenden Zahl der Mangannachbarn. Extrapoliert man auch diese Verschiebung gegen die Grenzkonzentration x = 0.01, erhält man etwa die gleiche Frequenz wie oben ν = 248MHz. Auch hier werden die Linien mit wachsender Konzentration breiter, sind aber wegen des Abstandes gut aufgelöst. Im Unterschied zu den Magnetisierungsmessungen sind

die Ergebnisse der NMR-Messungen durchaus mit den unsrigen zu vergleichen. Ein ähnliches Verhalten, wie es oben beschrieben wurde, ist auch am System $SiFe_3$ beobachtet worden und ist mit dem "local enviromental model" /NIC83/ befriedigend erklärt worden.

$ZrFe_2Cr$: $B_{hf} = -(21.9 \pm .6)T$; $\mu_{Cr} = +(2.2 \pm .2)\mu_B$

Hier ist der Unterschied besonders groß. Kanematsu et al. /KAN 70/ schätzen aus dem linearen Teil ihrer Magnetisierungsmessung ein Moment ab von der Größe $\mu_{Cr} = -.4\mu_B$. Da dieser Abfall stärker ist als sei es eine einfache Verdünnung, vermuten sie, daß Chrom antiferromagnetisch an den Wirt koppelt. Chrommetall hat einen antiferromagnetischen Spinwellengrundzustand mit einem magnetischen Moment $\mu = .4\mu_B$ /SHU53/. Auch das am Chrom im Eisenwirt gemessene Hyperfeinfeld /BOY82/ ist viel kleiner ($H_{hf} = -6.65T$) als das in dieser Legierung gemessene. Das daraus abgeschätzte Moment ist allerdings negativ ($\mu = -1.2\mu_B$). Nach Stearns hieße das, daß Chrom ähnlich wie das Mangan beim Einbau in diese Legierung d-Elektronen vom Wirt aufnimmt, um ein derart großes lokales Moment zu bilden, das zudem ferromagnetisch an den Wirt koppelt.

Ähnlich wie beim Kupfer gibt es beim Chrom eine Anomalie der Besetzung. Damit ist gemeint, daß eins der beiden $4s^2$-Elektronen 3d-Charakter hat und Chrom mit einer $3d^5$-Besetzung gleichviele 3d-Elektronen hat wie Mangan. Aber im Unterschied zum Mangan wechselt nur die Pseudophase $Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$ im Bereich $.15 \leq x \leq .75$ die Kristallstruktur nach C14 (hex). $ZrCr_2$ ist wieder C15 (kubisch) mit einer anderen Gitterkonstanten als $ZrFe_2$.

$ZrFe_2V$: $B_{hf} = -(2.8 \pm .8)T$; $\mu_V = -(.5 \pm .2)\mu_B$

Die gleichen Autoren /KAN70/ erhalten aus ihren Magnetisierungsmessungen ein magnetisches Moment $\mu = -1.4\mu_B$ und da auch hier -ähnlich wie beim Chrom - der Abfall des mittleren Momentes der Legierung größer ist als für eine einfache Verdünnung, sollte die Kopplung an den Wirt antiferromagnetisch sein. Vanadiummetall selbst ist paramagnetisch, aber man weiß, daß es

in vielen ferromagnetischen Metallen ein eigenes Moment entwickelt. Dieses Moment stellt sich aber erst häufig bei grösseren externen Magnetfeldern parallel oder antiparallel zur Magnetisierung des Wirtes ein /BREpM/. Anders sind unsere Daten aus der Kernorientierung nicht zu erklären. Wie aus der Abb 5.9 zu sehen ist, wird die gemessene Anisotropie der γ-Strahlung im Feldbereich $B_0 \sim 2.0T$ größer als eins, was nur dann möglich ist, wenn sich die lokalen Momente senkrecht zur makroskopischen Quantsierungsachse (B_0-Richtung) einstellen. Erst für größere externe B_0-Felder ($B_0 > 4.0T$) lassen sich die gemessenen Anisotropiewerte durch Rechnersimulation mit dem obigen Hyperfeinfeld verifizieren. Ähnlich wie beim Chrom verhält sich auch hier die Pseudophase $Zr(Fe_{1-x}V_x)_2$, die im Bereich $.15 \leq x \leq .85$ die Struktur wechselt (C14). ZrV_2 ist wieder kubisch (C15) und ein Supraleiter zweiter Art mit einer Sprungtemperatur von $T_c \sim 8K$.

$\underline{ZrFe_2}Sc$: $B_{hf} = -(5.6 \pm .5)T$; $\mu_{Sc} = -(.12 \pm .2)\mu_B$

Vom Scandium nimmt man an, daß es kein eigenes Moment entwikkelt, und daß das Hyperfeinfeld durch die Leitungelektronenpolarisation hervorgerufen wird. Dieses Feld ist mit $H_{cep} \sim 5T$ fast so groß wie das von uns gemessene Hyperfeinfeld und damit ist auch das abgeschätzte Moment mit Null verträglich. Das große Hyperfeinfeld, das von Krane et al. /KRA74/ gemessen worden ist, ist sehr ungewöhnlich, denn auch in Eisen und in den anderen 3d-Ferromagneten mißt man Hyperfeinfelder am Scandium, die im wesentlichen durch Leitungselektronenpolarisation hervorgerufen werden. Damit hat das Scandium auch in diesen Metallen ein mit Null verträgliches Moment. Um das Hyperfeinfeld zu erklären, daß Krane et al. gefunden haben, müßte es ein lokales Moment von $\mu \sim 6\mu_B$ haben. Der zusätzliche Punkt für das Scandium in der Abb.5.6 ist das Hyperfeinfeld am Sc in der Legierung $ScFe_2$. Auch hier nimmt man an, daß es im wesentlichen durch die CEP hervorgerufen wird und da die Einheitszelle kleiner ist als die von $ZrFe_2$, ist die CEP und deshalb auch das Hyperfeinfeld größer als in dieser.

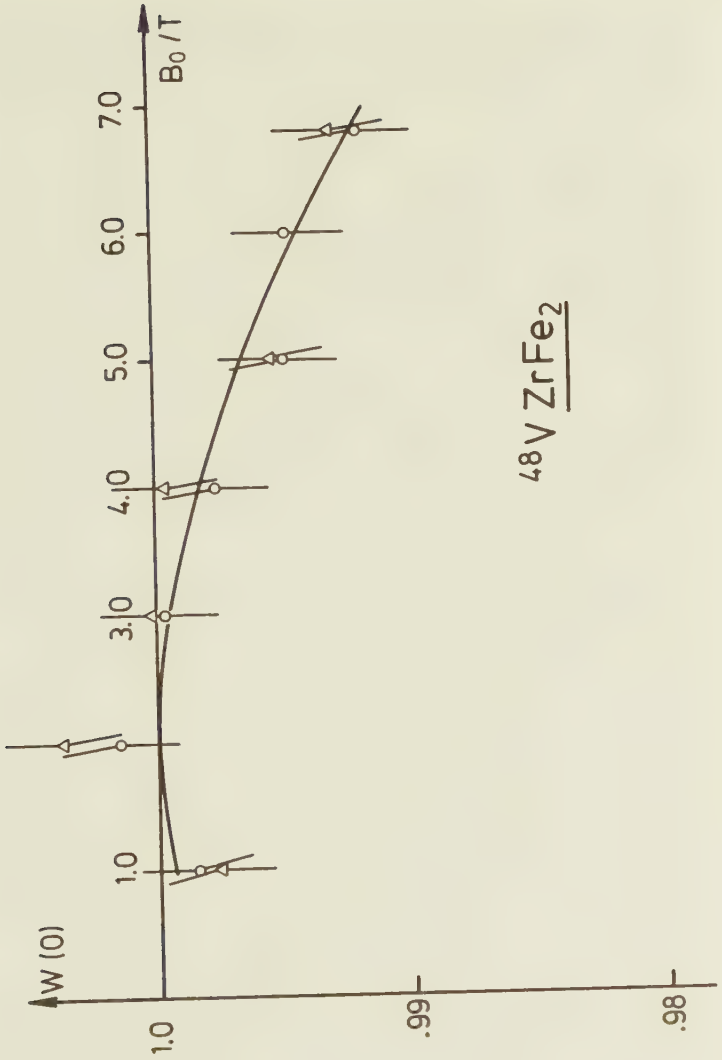


Abb.5.9 Anisotropie der γ-Strahlung des ^{48}V-Isotopes in $ZrFe_2$ in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes B_0

Die Annahme, das Zirkon würde in dieser Legierung das Eisen in seinen magnetischen Eigenschaften nur verdünnen, läßt sich in dieser einfachen Form nicht halten. Sicher, das Moment am Eisenatom ist nur noch etwa $^2/_3$ so groß wie das in reinem Eisen und das Zirkon entwickelt kein Moment. Folgt man aber diesem verdünnten Eisenmodell, sollte der gleiche Reduzierungsfaktor, der durch Vergleich des reinen Eisens mit der Legierung $ZrFe_2$ bestimmt werden kann, auch für die Verunreinigungsatome gelten, dann erhielte man die gepunktete Kurve in der Abb.5.9 . Dieser Kurvenverlauf weicht aber nicht nur in der Form sondern auch in der Größe der Momente erheblich von denen ab, die aus unseren Kernorientierungsmessungen abgeschätzt worden sind. Das "verdünnte Eisenmodell" ist zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften dieser Legierung ungeeignet.

Auch das Argument der Elektronegativität, daß zumeist für die Erklärung der magnetischen Eigenschaften der Lavesphasenhydride herangezogen wird /POU81/, läßt sich für die reinen Lavesphasen nur begrenzt anwenden. Für das Zulegieren von Kobalt zum $ZrFe_2$ scheint das Argument dem tatsächlichen Verhalten zu entsprechen. Da Kobalt eine etwas größere Elektronegativität hat als das Eisen, werden von dort Elektronen abgezogen. Damit wird die d-Schale am Kobalt noch mehr aufgefüllt und da sie bereits sehr voll ist, wird durch diesen Transfer das lokale Moment vermindert. Um den gleichen Betrag müßte dann allerdings das Moment an den Eisenatomen größer werden, aber weder die Magnetisierungs- noch die NMR-Messungen deuten auf ein solches Verhalten hin: das mittlere magnetische Moment der Pseudophase nimmt stetig ab. Ganz anders verhält sich die Legierung YFe_2, hier wächst - bei Zulegieren von Kobalt - zunächst das mittlere Moment bis es ein Maximum erreicht, wenn etwa 45% der Eisenatome durch Kobalt ersetzt sind, um dann sehr rasch auf Null abzufallen. Die Autoren erklären dieses Verhalten übereinstimmend damit, daß Yttrium ein 4d-Elektron weniger beisteuert als das Zirkon. Untermauert wird dieses Argument dadurch, daß im Maximum das mittlere Moment dieser

Pseudophase mit $\mu \sim 1.6\mu_B$ den gleichen Wert hat wie die reine Phase $ZrFe_2$. Das Argument der Elektronegativität müßte aber für $Y(Fe,Co)_2$ das gleiche Verhalten vorhersagen mit dem Unterschied, daß wegen des fehlenden d-Elektrons am Yttrium die Momente etwas größer sein müßten.
Alle Elemente, die links vom Eisen in der Übergangsreihe stehen, haben eine kleinere Elektronegativität gegenüber diesem. Danach sollte ein Elektronentransfer zum Eisen erfolgen und ihre magnetischen Momente zu kleineren Werten tendieren. Dieser Effekt würde sich am stärksten bemerkbar machen im Grenzbereich zum Ferromagnetismus: also am Mangan und am Chrom. Beide entwickeln aber ein großes Moment in dieser Legierung, das zudem ferromagnetisch an den Wirt koppelt.

Nach dem Modell von Stearns /STE78/ bedarf es aber nur wenig zusätzlicher d-Elektronen am Mangan und am Chrom damit diese ferromagnetisch koppeln. Das überaus große lokale Moment läßt sich aber mit einem geringen Elektronentransfer nicht erklären, es sei denn, für Chrom und Mangan ist die Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie für das Majoritätsband erheblich größer als für das Minoritätsband, oder der d-Elektronentransfer ist wesentlich größer. Eine Entleerung des d-Bandes des Wirtes hätte aber Folgen für das Hyperfeinfeld und für das Moment am Eisen oder indirekt am nichtmagnetischen Partner Zirkon. Da es kein eigenes Moment hat wird das gemessene Hyperfeinfeld durch die Nachbaratome hervorgerufen. Die NMR-Messungen am ^{91}Zr in der Pseudophase $Zr(Fe,Mn)_2$ /YAM81/ zeigen eine Satellitenlinie bei höherer Frequenz verglichen mit der in der reinen Phase $ZrFe_2$. Diese Satellitenlinie wächst aber sehr viel schneller mit wachsender Mangankonzentration, als daß man es direkt dieser Konzentrationszunahme zuschreiben könnte, da für $Zr(Fe_{0.8}Mn_{0.2})_2$ nur noch eine relativ breite Linie bei der Frequenz der Satellitenlinie $\nu = 59MHz$ existiert und die ursprüngliche Resonanzlinie für ^{91}Zr in $ZrFe_2$ verschwunden ist. Das deutet darauf hin, daß sich die magnetischen Eigenschaften auf Grund veränderter Bandstruktur oder Polarisation als gan-

zes anders geworden sind. Ist das Majoritätsband für das $ZrFe_2$ voll und das Minoritätsband nur teilweise gefüllt, sollte eine Abnahme der d-Elektronen, die dann dem Minoritätsband entnommen würden, zunächst eine Zunahme des Momentes nachsichziehen, was die höhere Frequenz und die Verbreiterung der Satellitenlinie erklären würde.

Wie bereits erwähnt, existieren NMR-Messungen am ^{55}Mn in der Pseudophase $Zr(Fe,Mn)_2$ mit gut aufgelösten Satellitenlinien, die den verschiedenen Mn/Fe-Konfigurationen zugeordnet werden können. Auch hier ist die Veränderung des Spektrums am größten im Bereich $0.1 \leq x \leq 0.2$. Dabei ändern sich die Resonanzfrequenzen für alle Konfigurationen um mehr als 8% zu niedrigeren Werten. Alles deutet darauf hin, daß Mangan der Legierung d-Elektronen entzieht, was, wenn es sich nur um itinerante d-Elektronen handelt, nach Stearns zu einer ferromagnetischen Kopplung führt.

Für Chrom und Vanadium existieren nur die konzentrationsabhängigen Magnetisierungsmessungen /KAN70/FUJ85/. Für den ersten Meßpunkt dieser Meßreihe sind bereits 5% der Eisenatome durch die jeweiligen Gastatome ersetzt. Nimmt man auch hier an, daß die Gastatome d-Elektronen von der Legierung abziehen und zwar in noch stärkerem Maße als es der Fall ist für das $Zr(Fe,Mn)_2$, ist es durchaus möglich, daß die Veränderung, wie sie oben diskutiert wurde, wesentlich früher eintritt. Die d-Elektronen würden dann beiden Halbbändern entnommen werden, das Hyperfeinfeld würde im Mittel kleiner. Somit könnte die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Konzentration schneller abnehmen, als sei es eine einfache Verdünnung mit einem nichtmagnetischen Partner und würde eine antiferromagnetische Kopplung vortäuschen. Auch im Fall des Vanadiums läßt sich ähnlich argumentieren, was die Diskrepanzen zwischen unseren Ergebnissen und den oben zitierten erklären würde. Um diese Argumentation aber zu erhärten, wären NMR-Messungen am ^{91}Zr nötig ähnlich denen von Yamada et al./YAM81/.

Für die Lavesphasen ZrV_2, $ZrFe_2$, $ZrCo_2$ sind Bandstrukturbe-

rechnungen durchgeführt worden /KLE83/. Obwohl sie für den paramagnetischen Zustand gemacht wurden, lassen sich einige Aussagen dazu machen. Die Bandstrukturen und Zustandsdichten zeigen für $ZrFe_2$ und $ZrCo_2$ nahezu keine Unterschiede. Natürlich ist die Lage der Fermienergie für beide Phasen unterschiedlich: für $ZrFe_2$ liegt sie in einem Bereich sehr hoher Zustandsdichte und für $ZrCo_2$ im Bereich niedriger Zustandsdichte. Diese Berechnungen zeigen auch, daß die d-Zustände für diese beide Phasen stärker lokalisiert sind als für das ZrV_2.

Die magnetischen Eigenschaften, die sie auf der Grundlage der Stonertheorie diskutieren, stimmen qualitativ mit der experimentellen Situation überein: 1. $ZrFe_2$ erfüllt das Stonerkriterium und ist damit ferromagnetisch, die anderen beiden Legierungen nicht; 2. für die Pseudophase $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$ nimmt das mittlere magnetische Moment der Legierung mit wachsender Kobaltkonzentration stetig ab und verschwindet für x = 0.5. Aber die Größe dieses theoretischen Momentes ist um einen Faktor 3 zu klein. Einen möglichen Grund für das Versagen sehen die Autoren im Modell starrer Bänder. Dies besagt, daß sich im ferromagnetischen Zustand die beiden Halbbänder - ohne Änderung der Form und der Zustandsdichte - gegeneinander verschieben, sei es ein reines Metall oder eine Legierung. Ein Weg aus diesem Dilemma könnte ein von Williams et al. /WIL81/ diskutiertes Modell weisen, sie nennen es "kovalenten Magnetismus".

Sie erklären es mit Hilfe eines zweiatomigen Moleküls. Beim Zustandekommen eines Moleküls werden bindende und antibindende Hybridzustände mit bestimmter Energiedifferenz gebildet. Haben die atomaren Zustände beider Partner unterschiedliche Energien geschieht folgendes: die Energiedifferenz zwischen dem bindendem und antibindendem Hybridzustand ist größer und zweitens ist die Verteilung der Zustände bezüglich der möglichen Spinrichtungen innerhalb der Hybridzustände nicht mehr gleich, der Schwerpunkt in jedem der beiden Hybridzustände ist also zugunsten einer Spinrichtung verschoben. Diese Verschiebung des Schwerpunktes ist ihrer Meinung nach für den Ladungstransfer

und auch für den "kovalenten Magnetismus" in den Legierungen der d-Metalle verantwortlich. Als Beispiele für ihr Modell geben sie die Legierung VPd_3 und in Palladium gelöste isolierte Manganatome an. Über die Auswirkungen dieses Modells auf das Verständnis der magnetischen Lavesphasen läßt sich aber noch nichts sagen.

5.2 Das Terbium

Das andere System, das hier untersucht worden ist, ist das Metall Terbium (Tb). Es gehört zu einer Gruppe von Übergangselementen, bei denen die 4f-Schale aufgefüllt wird. Diese sogenannten "Seltenen Erden" (SE) sind sich außerordentlich ähnlich. Deswegen gelang es erst spät, sie in akzeptabler Reinheit darzustellen, um makroskopische Messungen an ihnen durchzuführen. Ihre Elektronenkonfiguration sieht folgendermaßen aus:

$$(\text{Xe-Rumpf})(4f)^n(5s)^2(5p)^6(5d)^1(6s)^2$$

In ionischen Verbindungen sowie als Metalle geben die SE die $(5d)^1(6s)^2$-Elektronen an das Leitungsband ab und sind damit dreiwertig; Ausnahmen bilden der Anfang (Ce), die Mitte (Eu) und das Ende (Yb) der Übergangsreihe, die entweder 4-wertig (Ce) oder 2-wertig sind. Als einziges Unterscheidungsmerkmal bleibt damit die unterschiedliche Auffüllung der 4f-Schale. Physikalisch sind unaufgefüllte innere Schalen fast immer der Grund für kollektive magnetische Eigenschaften. So zeigen - außer Gd, das "einfach" ferromagnetisch ist - die anderen schweren SE zwei oder drei magnetische Übergänge mit zum Teil sehr komplizierten magnetischen Strukturen.(Abb 5.11)

Verglichen mit dem Atomradius ist der Radius dieser 4f-Schale sehr klein, so daß selbst im Festkörper sie ihren atomaren Charakter beibehält. Damit ist der Gesamtdrehimpuls J eine gute Quantenzahl und hat für die schweren SE, bei denen die 4f-Schale mehr als halb gefüllt ist, den Wert

$$J = L+S, \qquad \text{und} \qquad J = L-S$$

wenn sie weniger als halbgefüllt ist. Wegen der Lokalisierung der 4f-Schale und der starken Spin-Bahnwechselwirkung, läßt sich das lokale Moment mit Hilfe der Quantenzahlen L,S,J berechnen. Für Terbium ergibt sich ein theoretischer Wert von:

$$\mu_{th} = 9.0\ \mu_B \qquad \text{gegenüber} \qquad \mu_{ex} = 9.7\ \mu_B$$

dem experimentellen Wert, der aus der Sättigungsmagnetisierung gewonnen wurde. Den geringen Unterschied führt man auf die Leitungselektronenpolarisation zurück.

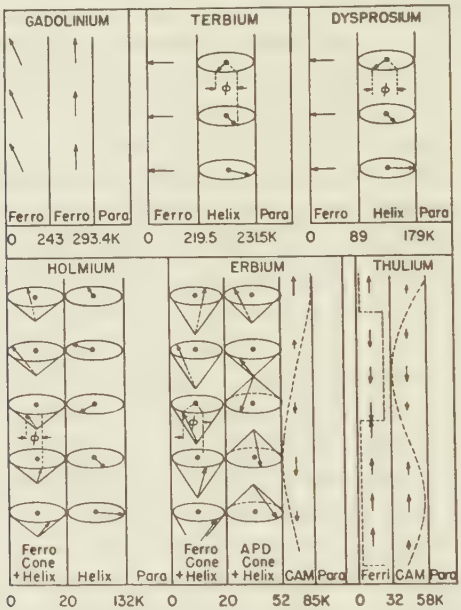


Abb. 5.11 magnetische Strukturen der Seltenen Erden

Wegen des kleinen Radius der 4f-Schale - etwa $^1/_{10}$ des mittleren Atomradius im Metall - ist es ausgeschlossen, daß die magnetischen Strukturen durch eine direkte Kopplung zustandekommen kann. Es gilt heute als gesichert, daß ein indirekter Kopplungsmechanismus, wie ihn die RKKY-Wechselwirkung /RUK54/ beschreibt, für die magnetische Ordnung verantwortlich ist. Danach ist es die s-f-Austauschwechselwirkung (die Wechselwirkung der lokalisierten Momente der 4f-Schale mit den quasifreien Leitungselektronen), die die Information über Größe und Richtung der Momente weitergibt. Formal läßt sie sich wie

folgt schreiben:

$$H_{sf} = -J_{sf} \vec{s}_n \cdot \vec{S}_f$$

dabei bedeuten $\vec{s}_n$ der Spin eines Leitungselektrons, $\vec{S}_f$ der Spin eines 4f-Elektrons und J_{sf} das Austauschintegral. Wegen der Spinabhängigkeit dieser Wechselwirkung ergeben sich für die Leitungselektronen beider Spinrichtungen etwas unterschiedliche Energien. Die Folge davon ist eine Spinpolarisation der Leitungselektronen

$$\rho(r) = \text{const.} \frac{n^2}{E_F} J_{sf} \sum_{r_i} \vec{S}_i \, \Phi(2k_F|\vec{r}-\vec{r}_i|)$$

dabei sind E_F die Fermienergie, n die Zahl der Leitungselektronen pro Atom, Φ die RKKY-Funktion (4.6) und k_F der Fermiwellenvektor. Für $r_i \to r$ divergiert die Funktion (4.6), was mit Hilfe eines geeigneten "cut-off"-Parameters umgangen werden kann. Diese Leitungselektronenpolarisation bewirkt eine indirekte Kopplung zwischen verschiedenen 4f-Spins $\vec{S}_i$ und $\vec{S}_j$, so daß man formal den Wechselwirkungsoperator wie folgt schreiben kann:

$$H_{ff} = -\sum_{i \neq j} J(R_i - R_j) \; \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

mit

$$J(R_i - R_j) = \text{const} \frac{n^2}{E_F} J_{sf} \, \Phi(2k_F|R_i - R_j|) \qquad (5.1)$$

als Kopplungskonstante. Mit dieser Wechselwirkung lassen sich auch die komplizierten magnetischen Strukturen der schweren SE erklären.

Eine andere schon lange bekannte Tatsache ist auch, daß sich die Metalle der schweren SE durch eine außerordentlich große magnetische Härte auszeichnen. Im Gegensatz zu den 3d-Ferromagneten, die schon bei einigen 100mT gesättigt sind, lassen sich polykristalline Proben der SE selbst in Magnetfeldern von einigen 10T nicht vollständig magnetisieren. Einkristalline

Proben sind in der hexagonalen Basisebene schon bei ~.2T vollständig magnetisiert. Im Gegensatz dazu lassen sich die Momente bei Feldern von einigen 10T in Richtung der c-Achse nur um einige 10^0 aus dieser Basisebene herausdrehen. Grund für diese magnetische Anisotropie ist die elektrostatische Wechselwirkung der nichtsphärischen Ladungsverteilung der 4f-Schale mit dem Kristallfeld der Nachbarionen und Leitungselektronen. Andere Wechselwirkungen wie z.B. anisotrope Anteile der s-f-Austauschwechselwirkung oder die Magnetostriktion spielen bei dem betrachteten System eine untergeordnete Rolle. Betrachtet man also ein 4f-Elektron am Ort $\vec{r}$, besitzt es im Kristallgitter die potentielle Energie:

$$V(\vec{r}_i) = \int \frac{e\ \rho(R)}{|\vec{r}_i - \vec{R}|}\ d\vec{R}$$

wobei $\rho(\vec{R})$ die Ladungsverteilung bedeutet, die sich aus den Nachbarionen und den Leitungselektronen zusammensetzt. Sie besitzt natürlich die Symmetrieeigenschaft des Gitters. Liegt die Ladungsverteilung $\rho(R)$ ganz außerhalb der 4f-Schale, was sicher für die SE gilt, läßt sich das Potential nach Multipolen entwickeln:

$$W_{el} \simeq -\alpha A_2^0 \langle r^2 \rangle Y_2^0(J) - \beta A_4^0 \langle r^4 \rangle Y_4^0(J) - \gamma A_6^0 \langle r^6 \rangle Y_6^0(J) - \gamma A_6^6 \langle r^6 \rangle [Y_6^6(J) - Y_6^{-6}(J)]$$

wobei die A_n^m konstante Größen bedeuten. Sie beschreiben die Ladungsverteilung, die das SE-Ion im Kristallgitter umgibt. Die Größen α, β, γ sind Konstanten, die sich aus den jeweiligen Drehimpulsgrößen S, L, J berechnen. Die $\langle r^n \rangle$ sind die Radialintegrale der 4f-Elektronen, die von Freeman und Watson /FRE62/ berechnet wurden. Diese Anisotropieenergie läßt sich durch eine klassische Approximation vereinfachen und für eine hexagonale Symmetrie erhält man einen Ausdruck der Form:

$$E_k = k_2 \sin^2\theta_1 + k_4 \sin^4\theta_1 + k_6 \sin^6\theta_1 + k_{66} \sin^6\theta_1 \cos 6\Phi_1 \quad (5.2)$$

/GR81D/Im Gegensatz zu /RHY72/ sind die k_i hier in einer Form angegeben, wie sie in Computersimulationen verwendet worden sind. Der Term k_0 wurde hier gleich weggelassen, da er unabhängig von den beiden Winkel θ_1 und Φ_1 ist. Diese beiden Winkel geben die Richtung der 4f-Momente bezüglich der c-Achse bzw. der a-Achse an (Abb.5.12). Ohne externes Magnetfeld be-

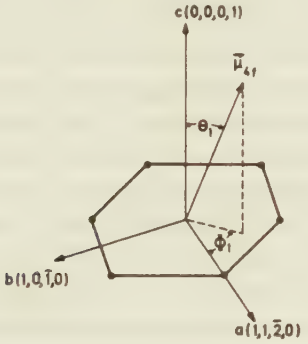


Abb. 5.12 Kristallachsen und Winkel zur Beschreibung des 4f-Momentes

schreiben die k_i die Gleichgewichtslage der Momente und zeigen damit in die Richtung der leichtesten Magnetisierbarkeit bei einkristallinen Proben der SE. Das Vorzeichen und die Größe der ersten drei Anisotropiekoeffizienten k_i bestimmen die Orientierung der 4f-Momente bezüglich der c-Achse und der letzte Term mit dem Koeffizienten k_{66} beschreibt die Anisotropie in der hexagonalen Ebene.

Die Anisotropiekoeffizienten lassen sich berechnen /KAS66/ oder mit Hilfe des Drehmomentes, das ein externes Magnetfeld auf einen Einkristall ausübt, experimentell bestimmen /RHY67/. In der Tabelle 5.2 sind die k_i in einer Form aufgelistet, in

welcher sie mit externen B_0-Feldern verglichen werden können. Zusätzlich zum Tb werden auch seine beiden Nachbarelemente zum Vergleich angegeben.

Tabelle 5.2

SE	Θ_1	Φ_1	k_2/μ_{eff}	k_4/μ_{eff}	k_6/μ_{eff}	k_{66}/μ_{eff}
Gd	32^0	-	-	-	-	-
Tb	90^0	30^0	-44T	20T	-7.7T	0.086T
Dy	90^0	0^0	-40T	21T	-8.2T	-0.24T

Das negative Vorzeichen der k_2 besagt, daß die Richtung der schweren Magnetisierbarkeit mit der c-Achse zusammenfällt und ihre Größe zeigt, daß es unmöglich ist, einen Einkristall entlang dieser Achse mit experimentell erreichbaren Magnetfeldern zu sättigen. Die unterschiedlichen Vorzeichen der k_{66} besagen, daß im Falle des Terbium die b-Achse und im Falle des Dysbrosium die a-Achse die Richtung der leichten Magnetisierbarkeit ist. In der a,b-Ebene hingegen lassen sich Einkristalle schon bei relativ kleinen B-Feldern (~0.2T) magnetisch sättigen.

5.21 Nachdenken über die Magnetisierung

Um aus der Kernorientierung bzw. der Anisotropie der Kern-γ-strahlung (2.14) Information zu erhalten, bedarf es magnetisch gesättigter Proben. Diese Forderung ist, wie im vorigen Abschnitt diskutiert, bei den schweren SE nur unter einer Bedingung erfüllt. Legt man ein externes B_0-Feld senkrecht zur c-Achse eines Einkristalles an, läßt er sich schon bei einigen 100mT magnetisch sättigen. Bei diesen B_0-Feldern wird die hexagonale Anisotropie überwunden und die 4f-Momente beginnen um die c-Achse bis zu der Lage zu rotieren, bei der die Energie minimal wird. Das führt auch dazu, daß es bei polykristallinen Proben, bei denen die Richtung der c-Achsen im Raum isotrop verteilt sind, zu merklicher makroskopischer Magnetisierung kommt. Mikroskopisch wird jedoch das am Kernort wirkende

Hyperfeinfeld für jeden magnetischen Bezirk in die Richtung der lokalen Magnetisierung zeigen. Für die Kernorientierung als integrale Meßmethode bedeutet das, daß in der Beziehung (2.14) ein "gemittelter" Wert für die Legendrepolynome eingesetzt werden muß:

$$W(0) = \sum U_k F_k B_k \rho_k^0 \qquad (5.3)$$

wobei $\rho_k^0 = \langle P_k(\cos\gamma)\rangle$ bedeutet und die Mittelung über alle Winkel γ durchgeführt werden muß. Der Winkel γ beschreibt die Orientierung der lokalen Magnetisierung relativ zum B_0-Feld. Man erhält also ohne diese Mittelung ein reduziertes Hyperfeinfeld, dessen wirkliche Größe mit Hilfe der makroskopischen Magnetisierung bestimmt werden kann. Es muß aber untersucht werden, ob der Magnetisierungsprozess für polykristalline Proben mit Hilfe der Anisotropiekoeffizienten beschrieben werden kann.

Dazu wird ein beliebiger Bezirk einer Probe ausgewählt und ein Koordinatensystem derart definiert, daß die hexagonale c-Achse mit der z-Achse zusammenfällt (Abb. 5.13).
Die 4f-Momente sind dann wegen der axialen Symmetrie auf die x-y-Ebene beschränkt. Ohne externes B_0-Feld läßt sich ihre Lage mit Hilfe der Winkel Θ_1 und Φ_1 beschreiben. In einem externen B_0-Feld, dessen Richtung bezüglich des gewählten Koordinatensystems Θ_2, Φ_2 ist, ist die gesamte Wechselwirkungsenergie gegeben durch:

$$E_t = E_k + E_M$$

wo E_k die magnetische Anisotropieenergie (5.2) angibt und E_M die Wechselwirkungsenergie zwischen dem exteren Feld und dem 4f-Moment beschreibt:

$$E_M = - \vec{\mu}_{4f} \vec{B}_0 \cos\gamma$$

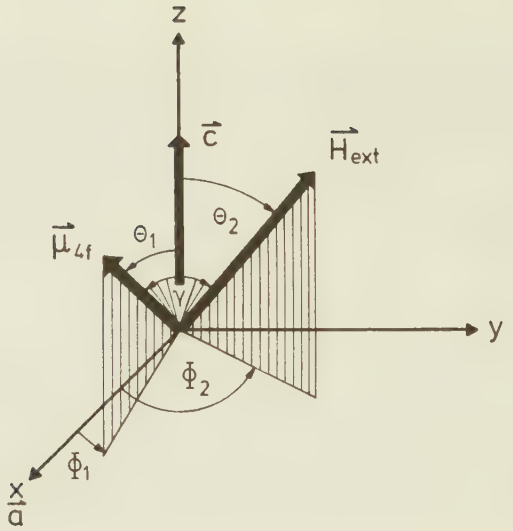


Abb. 5.13 Definition der Winkel für die Berechnug der Magnetisierung polykristalliner Tb-Proben

Der Winkel γ, der die Richtung des B_o-Feldes bezüglich des 4f-Momentes angibt, läßt sich auch durch die Orientierungswinkel Θ_i, Φ_i angeben:

$$\cos\gamma = \cos\Theta_1 \cos\Theta_2 + \sin\Theta_1 \sin\Theta_2 \cos(\Phi_2-\Phi_1)$$

Für ein gegebenes externes B_o-Feld wird sich das 4f-Moment so einstellen, daß die Gesamtenergie E_t minimal wird. Für polykristalline Proben, wie sie hier verwendet wurden, muß man allerdings über die beiden Winkel Θ_2 und Φ_2, d.h. über die Orientierung der einzelnen Mikrokristalle bezüglich des externen B_o-Feldes, integrieren.

$$\rho_k^o = \frac{\int_o^{2\pi} d\Phi_2 \int_o^{\pi} d\Theta_2 \; P_k(\cos\gamma) \sin\Theta_2}{\int_o^{2\pi} d\Phi_2 \int_o^{\pi} d\Theta_2 \sin\Theta_2} \qquad (5.4)$$

Den Winkel γ erhält man aus der Bedingung, daß E_t minimal ist. Eine exakte Berechnung der Gleichgewichtslage der 4f-Momente $\Theta_1^{min}, \Phi_1^{min}$ ist sehr schwierig, da E_t in komplizierter Weise über mehrere Winkelfunktionen mit den beiden Winkeln Θ_1 und Φ_1 verknüpft ist. Vereinfachen läßt sich diese Berechnung, indem man für verschiedene Stärken von B_o Annahmen macht, die Näherungen der komplizierten Winkelfunktionen zulassen.

Eine sehr grobe Näherung ist zum Beispiel die, bei der $\Phi_1=\Phi_2$ und $\Theta_1 = \pi/2$ ist. Das bedeutet, daß die hexagonale Anisotropie von jedem externen B_o-Feld überwunden werden kann. Für Tb in B_o>100mT sicher eine vertretbare Näherung. Die andere Vereinfachung $\Theta_1 = \pi/2$ bedeutet, daß die 4f-Momente immer in der Basisebene verbleiben. Diese Näherung ist sicher problematisch, aber als Grenzfall für weitere Modellrechnungen akzeptabel, da $\mu B_o \cos\Theta_2 \ll k_2+k_4+k_6$ ist. Der Winkel zwischen dem 4f-Moment und dem B_o-Feld ist dann $\gamma = \pi/2 - \Theta_2$, damit wird $\cos\gamma = \sin\Theta_2$ und die Integrale (5.4) lassen sich dann einfach berechnen:

$$\rho_1^o = \langle\cos\gamma\rangle = \pi/2 \; ; \quad \rho_2^o = \langle P_2(\cos\gamma)\rangle = 1/2 \; ; \quad \rho_4^o = \langle P_4(\cos\gamma)\rangle = 5/24$$

Wie zu erwarten war, sind diese Ergebnisse unabhägig von B_o, da eine Änderung der Winkel mit B_o nicht in das Modell hineingesteckt wurde. Physikalisch sinnvoller ist es anzunehmen, daß sich bei Anlegen eines B_o-Feldes die 4f-Momente aus der Basisebene herausdrehen können. Wegen der Größe der axialen Anisotropiekoeffizienten sind diese Winkel $\varepsilon = \pi/2 - \Theta_1$ aber klein bei den im Labor verfügbaren Magnetfeldern. Daher läßt sich E_t (5.3) als Reihe nach steigenden Potenzen von ε entwickeln. /GRM83/

$$E_t = E_o + c_1\varepsilon + c_2\varepsilon^2 + c_3{}^3 + \ldots \qquad (5.5)$$

mit $E_o = k_2+k_4+k_6 - \mu_{4f}B_o\sin\Theta_2$, $c_1 = -\mu_{4f} B_o \cos\Theta_2$

$c_2 = -k_s + 1/2(\mu_{4f} B_o \sin\Theta_2)$, $c_3 = 1/6(\mu_{4f} B_o \cos\Theta_2)$

und $k_s = (k_2+2k_4+3k_6)$. Um die Gleichgewichtslage zu finden, muß E_t (5.5) nach ε differenziert und Null gesetzt werden. Man

erhält dann:

$$\varepsilon = -\frac{c_2}{c_3}\left[1 - \left(1 - \frac{3c_1c_3}{c_2^2}\right)^{1/2}\right]$$

$$\approx -\frac{c_1}{2c_2} \approx -\frac{\mu_{4f}B_0\cos\theta_2}{2k_s} \qquad (5.6)$$

Um die Magnetisierungskurve $\rho_1^0=\langle\cos\gamma\rangle$ bzw. die aus der Kernorientierug bestimmbaren Größe $\rho_2^0=\langle P_2(\cos\gamma)\rangle$ zu berechnen, muß über diese beiden Größen eine Mittelung durchgeführt werden. Setzt man $\Phi_1=\Phi_2$ und $\varepsilon+\gamma+\theta_2=\pi/2$ erhält man aus der Beziehung (5.4):

$$\langle\cos\gamma\rangle = \rho_1^0 = \pi/2 - \mu_{4f}B_0/6k_s$$

$$\langle P_2(\cos\gamma)\rangle = \rho_2^0 = 1/2 - 3\pi\mu_{4f}B_0/32k_s$$

Beide Größen zeigen eine lineare Abhängigkeit von B_0 mit von Null verschiedenen Achsenabschnitten. Diese Achsenabschnitte erklären sich aus der Annahme, daß $\theta_1=\theta_2$ ist, das bedeutet, daß das 4f-Moment immer parallel zur Basisebenenkomponente des externen B_0-Feldes ist.

Für kleine B_0-Felder, etwa von der Größenordnung des hexagonalen Anisotropiekoeffizienten k_{66}, läßt sich auch eine Näherung durchführen. In diesem Fall ist $\mu_{4f}B_0 \ll k_2+k_4+k_6$. Damit ist $\theta_1=\pi/2$ und

$$E_t = k_{66}\cos 6\Phi_1 - \mu_{4f}B_0\sin\theta_2\cos(\Phi_2-\Phi_1)$$

ist die Energie, deren Minimum gesucht wird ($dE_t/d\Phi_1 = 0$). Bei solch kleinen B_0-Feldern ist es jedoch schwierig, die Vorhersagen einer Modellrechnung mit dem Experiment zu vergleichen, denn in diesem Feldbereich spielen Domäneneffekte für den Magnetisierungsprozess eine große Rolle. Sie sind sehr schwierig

in derartigen Rechnungen zu berücksichtigen. Dennoch lassen sich einige allgemeine Aussagen für diesen Bereich machen. Bei einer unmagnetisierten Probe sind die 4f-Momente etwa "gleichverteilt" auf die sechs leichten Richtungen der Basisebene, denn diese stellen jeweils eine Potentialmulde für sie dar. Legt man ein externes B_0-Feld an, verringert sich die Tiefe dieser Potentialmulden und je nach ihrer relativen Orientierung in Bezug auf das B_0-Feld sind die Momente in der Lage, die Potentialbarrieren zu überwinden und in die Richtung des B_0-Feldes zu zeigen. Dies zeigt sich in einem starken Anstieg der Magnetisierungskurve (bzw. in ihrem zweiten Moment ρ_2^0), der zusätzlich noch durch die Bewegung der Domänenwände verstärkt wird. Ist die Stärke des B_0-Feldes größer als k_{66} können praktisch alle Barrieren überwunden werden und alle 4f-Momente zeigen in Feldrichtung. Der Magnetisierungsprozess in der Basisebene ist damit abgeschlossen und ein weiteres Ansteigen von B_0 dreht die Momente aus der Basisebene heraus.

5.22 Auswertung und Diskussion

Terbium-Daten

Bei allen unseren Messungen wurde die Kern-γ-Strahlung in Richtung des externen B_0-Feldes nachgewiesen und die Anisotropie W(0) erhält man indem die Zählrate bei tiefer Temperatur - bei unseren Messungen T ~ 7mK - durch die Zählrate bei hoher Temperatur dividiert wird. Da die für unsere Meßmethode wichtige unterste Aufspaltungsenergie für das Terbium (^{160}Tb) etwa 7mK beträgt, ist der Sättigungswert $B_2 = 1.44$ ($U_2F_2B_2 = .474$) für unsere Temperaturen schon erreicht. Damit erhält man aus der Beziehung (5.3) Information über den Grad der Magnetisierung ρ_2^0 der zu messenden Probe

$$\rho_2^0 = \frac{1 - W(0,B_2)}{U_2F_2B_2}$$

Da die Orientierungsparameter B_k eine Funktion von $^{B}eff/_{T}$ sind müßte eigentlich auch über diese gemittelt werden, denn der

Winkel zwischen der Zählrichtung und der Resultierenden aus B_0 und B_{hf} (Abb.5.13) hängt von deren Größe und Richtung ab. Doch im Fall des Terbiums ist B_{hf} so groß gegenüber B_0, daß man dieses vernachlässigen kann und die obigen Abschätzungen behalten ihre Gültigkeit.

Die Abbildung 5.14 vergleicht die Berechnungen nach der obigen Abschätzung mit den experimentellen Daten ρ_2^0. Man sieht, daß die Form der Theoretischen Kurve und die der experimentellen Daten sehr ähnlich sind und auch die Steigung im Bereich der linearen Abhängigkeit von B_0 stimmt gut überein. Nur die Größe von ρ_2^0 wird von der Modellrechnung nicht erreicht. Das liegt wahrscheinlich daran, daß für diese Rechnung die Verteilung der c-Achsen im Raum für unsere polykristallinen Proben isotrop angenommen wurde. Durch das Pressen der Probe nach dem Schmelzen ist zu vermuten, daß sie dadurch eine "Vorzugsrichtung" erhalten hat. Computersimulationen haben gezeigt, daß es eine solche bevorzugte Orientierung der c-Achsen senkrecht zur Probenebene gibt. Für diese Simulation wurde eine Gaußverteilung der c-Achsen um die bevorzugte Richtung angenommen und bei der Halbwertsbreite von $\delta = 2.6\text{rad}$ ($\sim 150^0$) war die beste Übereinstimmung erreicht. Da dies selbst für verschiedene Proben zutraf, kann man davon ausgehen, daß das Magnetisierungsverhalten durch ein solches Modell in den wesentlichen Punkten richtig wiedergegeben wird.

3d-Verunreinigungen

Für die Hyperfeinfelder an den 3d-Verunreinigungen gilt, wie bereits bekannt ist /BRE75/GRI81/, daß sie nicht die Größe haben, wie sie an SE-Verunreinigungen in diesen Metallen gemessen wurden. Für die Auswertung mit Hilfe des oben beschriebenen Modells heißt das, daß das externe B_0-Feld gegenüber dem Hyperfeinfeld nicht mehr zu vernachlässigen ist. Es wird jedoch vorausgesetzt, daß das Hyperfeinfeld an den 3d-Verunreinigungen parallel zum 4f-Moment und damit zur Magnetisierung des Mikrokristalles liegt. Für den Fall, daß die Probe rota-

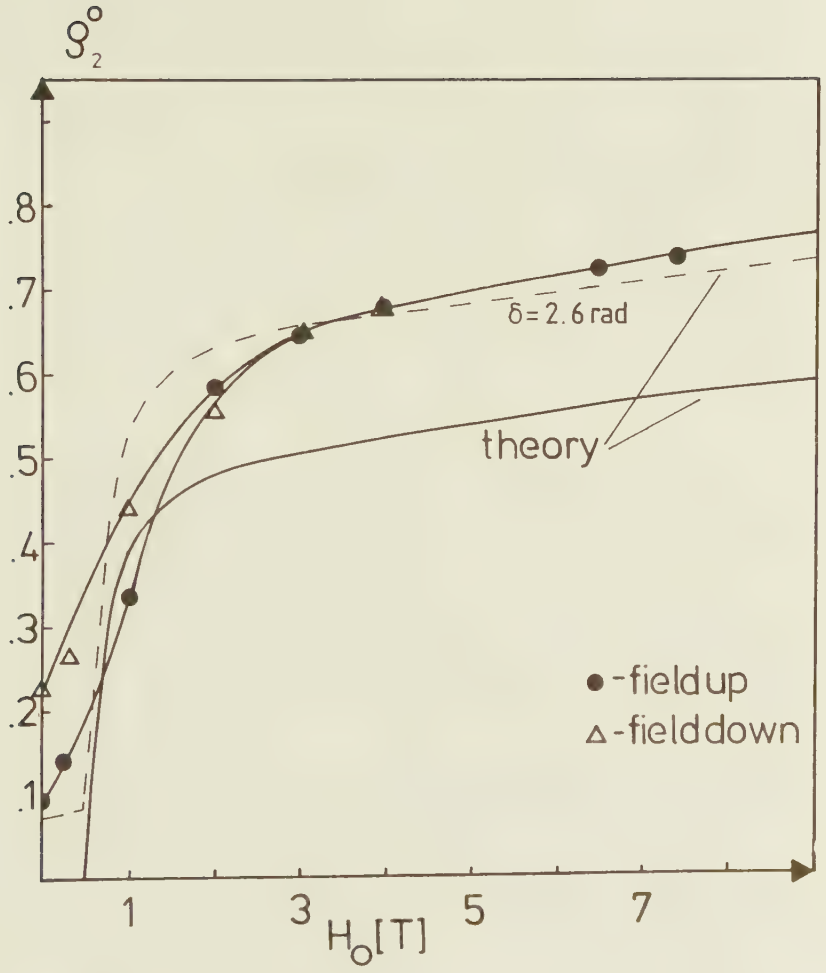


Abb.5.14 Vergleich der aus dem Experiment gewonnenen Werten für ρ_2^o mit denen aus dem vorgeschlagenen Modell

tionssymmetrisch bezüglich der Quantisierungsachse ist, gilt nach wie vor die Beziehung (5.3) allerdings mit zwei Unterschieden: 1. da für die 3d-Verunreinigungen gilt, daß $B_0 \sim B_{hf}$ ist, wird das effektive Magnetfeld am Kernort der Verunreinigung die Resultierende aus diesen beiden sein und der Winkel α ist dann der Winkel zwischen dieser Resultierenden und dem externen B_0-Feld bzw. der Zählrichtung. Er ist der, der in die Legendrepolynome eingesetzt werden muß. 2.In dem obigen Modell wurde angenommen $B_{hf} \gg B_0$ und es kann dann ohne "Korrektur" in die B_k-Koeffizienten eingesetzt werden. Im Fall der 3d-Verunreinigungen muß auch hier das resultierende Magnetfeld eingesetzt werden. Nach dem cos-Satz gilt:

$$B_R = (B_{hf}^2 + B_0^2 + 2B_{hf}B_0\cos\alpha)^{1/2}$$

Da die Verunreinigungen in einer polykristallinen Probe gemessen wurden, muß also auch über die B_k-Koeffizienten gemittelt werden, denn es ist nun von Bedeutung, wie die einzelnen Mikrokristalle in Bezug auf die B_0-Richtung orientiert sind.

Computersimulationen haben gezeigt /GRI79/, daß es einen linearen Zusammenhang gibt zwischen dem effektiven Magnetfeld am Kernort der Verunreinigung und dem externen B_0-Feld. Damit läßt sich ein Hyperfeinfeld aus dem Achsenabschnitt der Geraden B_{eff} über B_0 für $B_0 \to 0$ bestimmen. Die Abbildung 5.15 zeigt die aus der Anisotropie berechneten effektiven Magnetfelder am ^{60}Co-Kern als Funktion des externen B_0-Feldes. Zusätzlich sind auch die aus den Computersimulationen gewonnenen effektiven Magnetfelder eingezeichnet. Weil die Kernorientierung vorzeichenunempfindlich ist, steigt das experimentell bestimmte effektive Magnetfeld für $B_0 \to 0$ scheinbar wieder an. Es müßte für diesen Bereich an der Linie $B_{eff} = 0$ gespiegelt werden. Danach stimmen die experimentellen und theoretisch berechneten Werte gut überein. Die eingezeichneten Geraden sind "Fits" der experimentellen Daten.

Ein anderer Test für die Richtigkeit des Hyperfeinfeldes ist

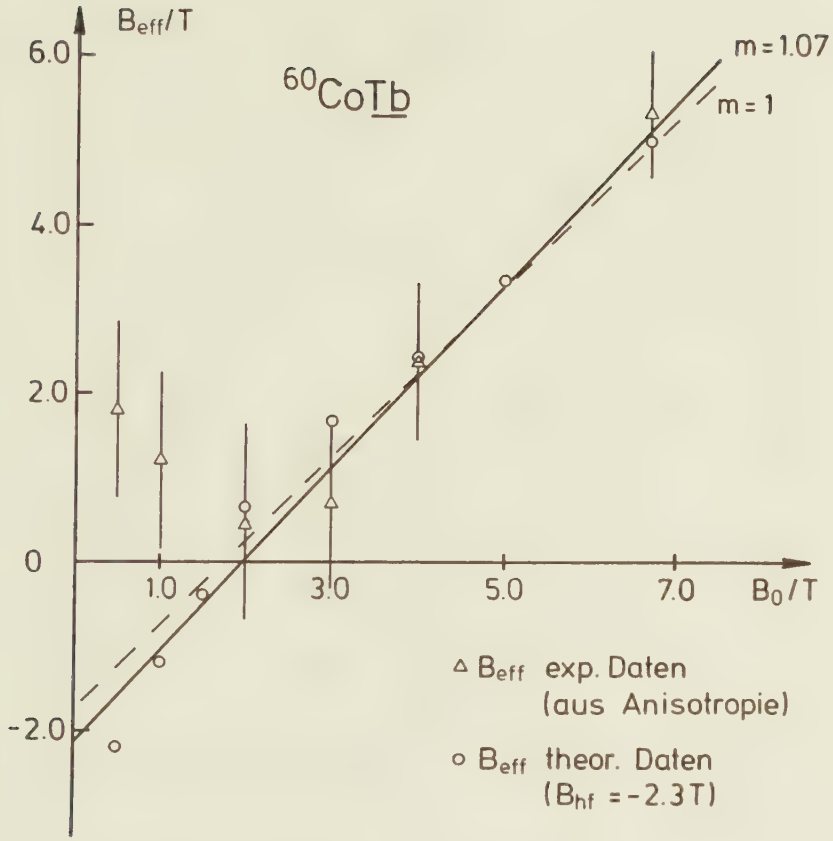


Abb.5.15 Effektives Magnetfeld am Kobalt für ^{60}CoTb in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes B_0

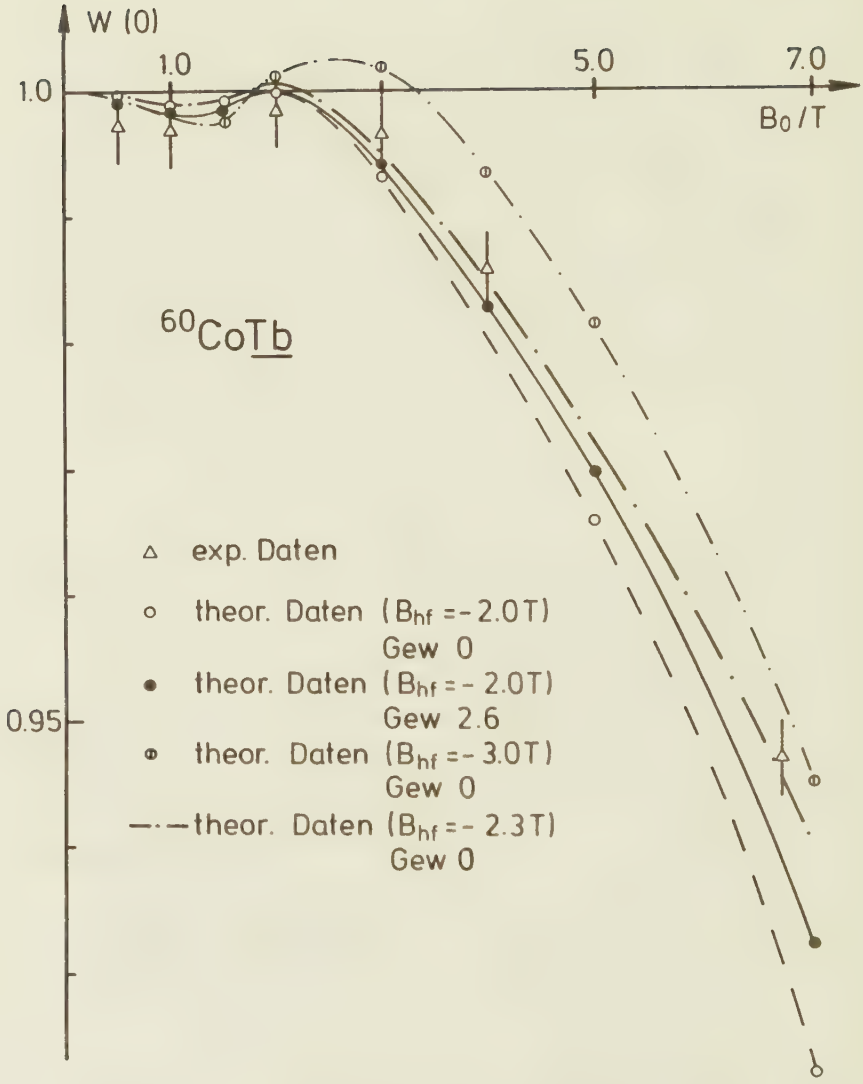
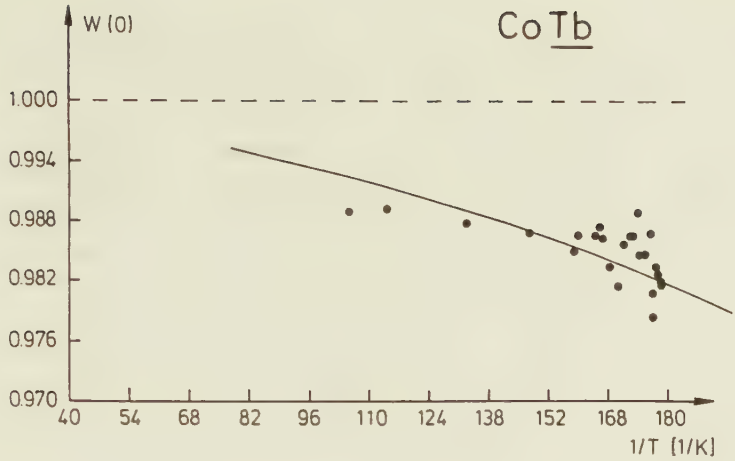


Abb.5.16 Anisotropie der γ-Strahlung für ^{60}CoTb in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes B_0



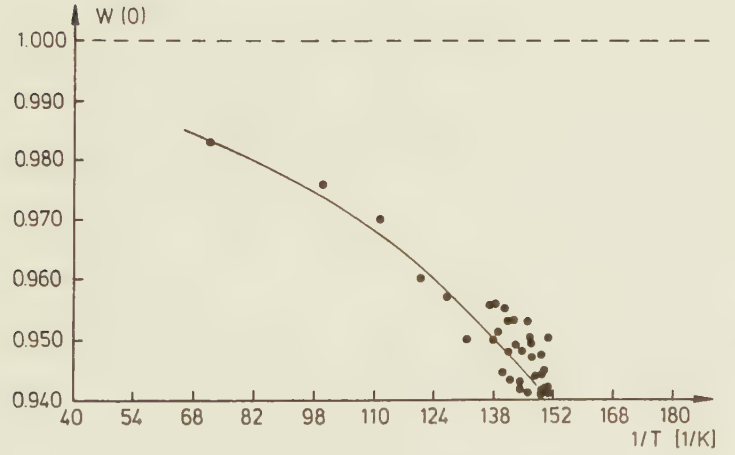


Abb.5.17 Vergleich der experimentellen Anisotropie mit der aus der Simulation gewonnenen (Kurve) für zwei verschiedene externe Magnetfelder
oben: B_o = 4.0 T, unten: B_o = 6.7 T

die Berechnung der γ-Anisotropie mit Hilfe des oben beschriebenen Modells einmal in Abhängigkeit vom externen B_0-Feldes und zum anderen in Abhängigkeit von der Temperatur $^1/_T$. Einen Vergleich zwischen diesen und den experimentellen Daten zeigen die Abbildungen 5.16,5.17. Auch hier ergab das aus der ersten Simulation gewonnene Hyperfeinfeld die beste Übereinstimmung. Zum Vergleich sind die berechneten Anisotropien für zwei andere Hperfeinfelder eingezeichnet, um den Effekt seiner Änderung auf die Anisotropien zu verdeutlichen. Erstaunlich ist, daß die nichtisotrope Verteilung der c-Achsen im Raum, die für die Simulation der Magnetisierung des Wirtes eine Rolle gespielt hat, hier kaum ins Gewicht fällt.

Auffällig ist, daß im Feldbereich $\sim 2.0T < B_0 < \sim 3.0T$ die Anisotropie der γ-Strahlung $W(0) > 1$ wird. Eine mögliche Erklärung ist folgende: in diesem Bereich ist $B_0 \sim B_{hf}$ und eigentlich sollte sich das effektive Feld B_{eff} etwa zu Null mitteln und eine isotrope Strahlungsverteilung ergeben. Da aber die Richtungsverteilung der c-Achsen im Raum isotrop - oder fast isotrop - ist, ist der Winkel α der Resultierenden für die Mehrzahl der effektiven Felder am Verunreinigungskern $\pi/_2$ oder kleiner und wegen der Vorzeichenunempfindlichkeit und der Strahlungscharakteristik der γ-Strahlen bei diesen Temperaturen, ist es möglich, Zählratenverhälnisse $W(0) > 1$ zu messen.

Die Übereinstimmung der mit dem Modell berechneten und der experimentellen Daten ist sowohl für die B_0-Abhängigkeit als auch für die $^1/_T$-Abhängigkeit sehr gut. Es ergibt sich für das Kobalt im Terbiumwirt ein Hyperfeinfeld $B_{hf} = -(2.3 \pm .3)T$.

Für die beiden Verunreinigungen ^{46}Sc und ^{48}V wurde genauso verfahren, wie bei der Auswertung des ^{60}Co. Die Abhängigkeit des effektiven Magnetfeldes am Kernort vom externen B_0-Feld zeigen die Abbildungen 5.18 und 5.19. Ähnlich wie beim Kobalt steigen die Werte für B_{eff} im Bereich $B_0 \to 0$ wieder an. Diese Werte sollten wegen der Vorzeichenunempfindlichkeit der Kernorientierung ebenso wie beim Kobalt an der Linie $B_{eff} = 0$ gespiegelt werden. Die großen Fehlerbalken sind eine Folge der

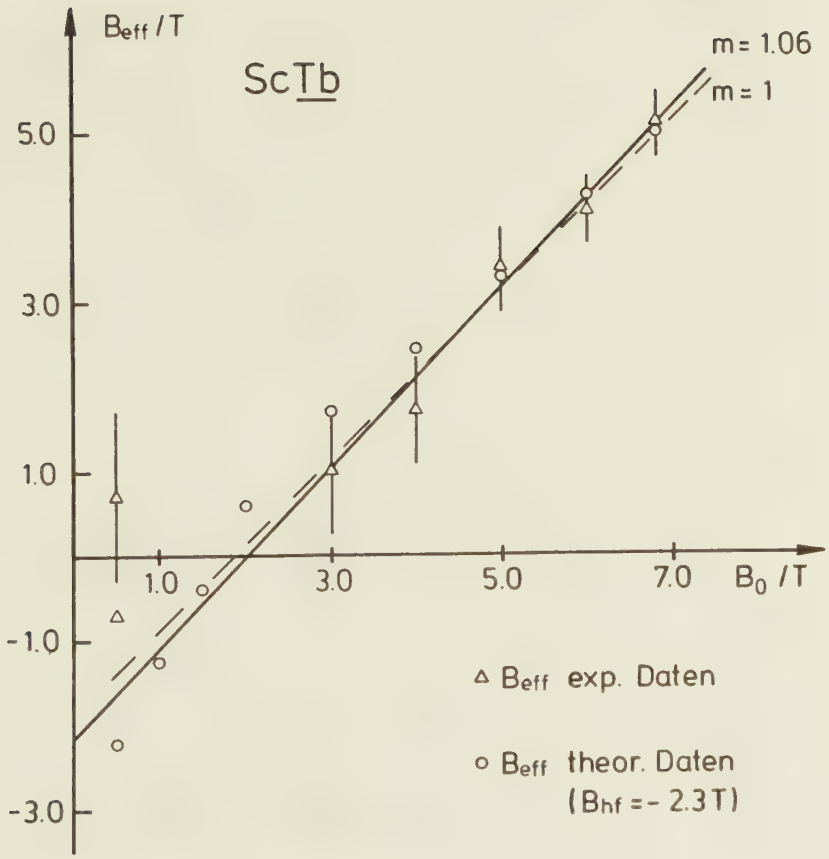


Abb.5.18 Effektives Magnetfeld am Scandium für ^{46}ScTb in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes B_0

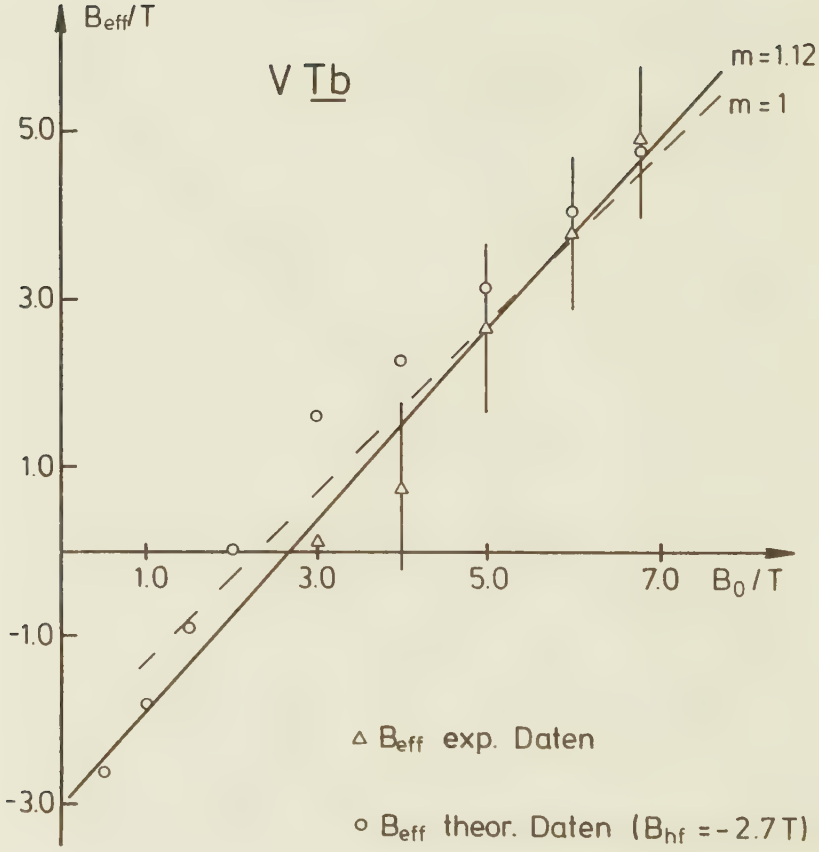


Abb.5.19 Effektives Magnetfeld am Vanadium für $^{48}\underline{V}Tb$
in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes B_o

geringen Zählratenunterschiede zwischen den "cold-counts" und den "warm-counts". Im Bereich $B_0 < 3.0T$ ist die Übereinstimmung mit den theoretischen Werten nicht mehr gut. Da in diesem Bereich die gemessenen Anisotropien $W(0) \geq 1$ sind, erhält man für die effektiven Felder $B_{eff} = 0$. Für externe Felder $B_0 > 4T$ zeigen dann die aus dem Experiment und die aus der Simulation gewonnenen Werte gute Übereinstimmung. Auch die Abhängigkeit der Anisotropien vom externen B_0-Feld und von der Probentemperatur zeigen für diese größeren Felder eine gute Übereinstimmung mit denen aus der Simulation gewonnenen, wobei die Temperaturabhängigkeit für das Vanadium nicht so gut wiedergegeben wird.(Abb.5.20, 5.21, 5.22, 5.23)

Unerklärlich bleibt allerdings, daß die Anisotropien bei den kleineren B_0-Feldern so deutlich über $W(0)=1$ liegen. Die erste Vermutung, daß sich der Abstand zwischen der Probe und dem Detektor -aus welchen Gründen auch immer- geändert haben könnte, bestätigte sich nicht, da die Zählraten in den ^{160}Tb-Linien diese Änderung nicht zeigten. Da auch das Magnetisierungsverhalten mit den anderen Proben gut übereinstimmte, konnte es auch nicht an der Probenpräparation liegen.

Es wurden nun verschiedene Versuche unternommen, diese ungewöhnlichen Anisotropien zu erklären. Zunächst wurden die "Gewichtsfaktoren" im obigen Modell geändert. Sie beschreiben die Abweichung der c-Achsen von einer räumlich isotropen Verteilung: Gewichtsfaktor $\delta = 0$ bedeutet eine isotrope Verteilung; $\delta = 2.6$ heißt, daß die c-Achsen bevorzugt senkrecht zur Probenachse (B_0-Feld) ausgerichtet sind in Form einer Gaußverteilund mit der Halbwertsbreite $\delta = 2.6$rad. Die Ergebnisse sind in der Tabelle (5.3) aufgelistet und man sieht, daß die Änderungen nicht so groß sind, wie die experimentellen Daten es erfordern. Als nächstes wurde der Anisotropiekoeffizient k_{66} der hexagonalen Basisebene geändert und die Tabelle (5.4) zeigt, eine Verkleinerung von k_{66} ergibt eine Änderung der Anisotropie in der richtigen Richtung. Aber selbst wenn $k_{66} = 0$ gesetzt wird, lassen sich die experimentellen Daten nicht er-

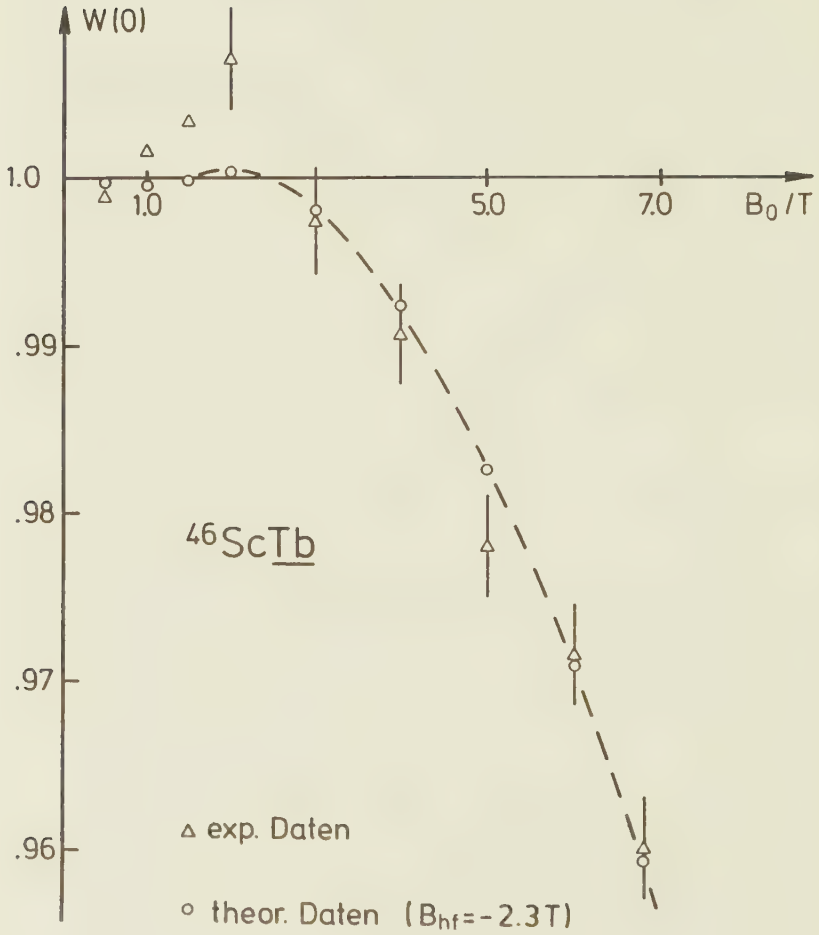


Abb.5.20 Anisotropie der γ-Strahkung für ^{46}ScTb in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes B_0

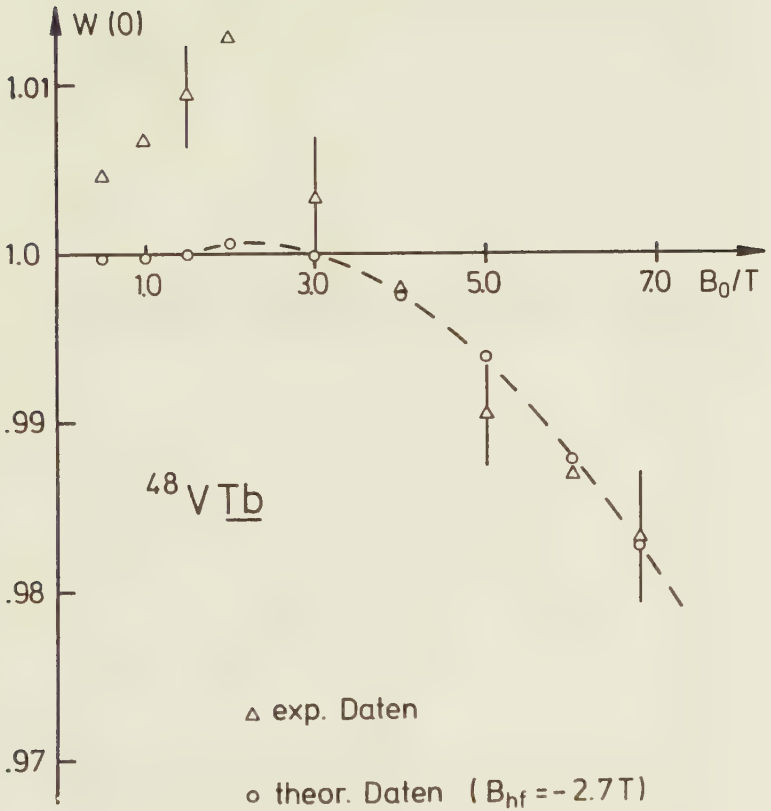


Abb.5.21 Anisotropie der γ-Strahlung für $^{48}V\underline{Tb}$ in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes B_0

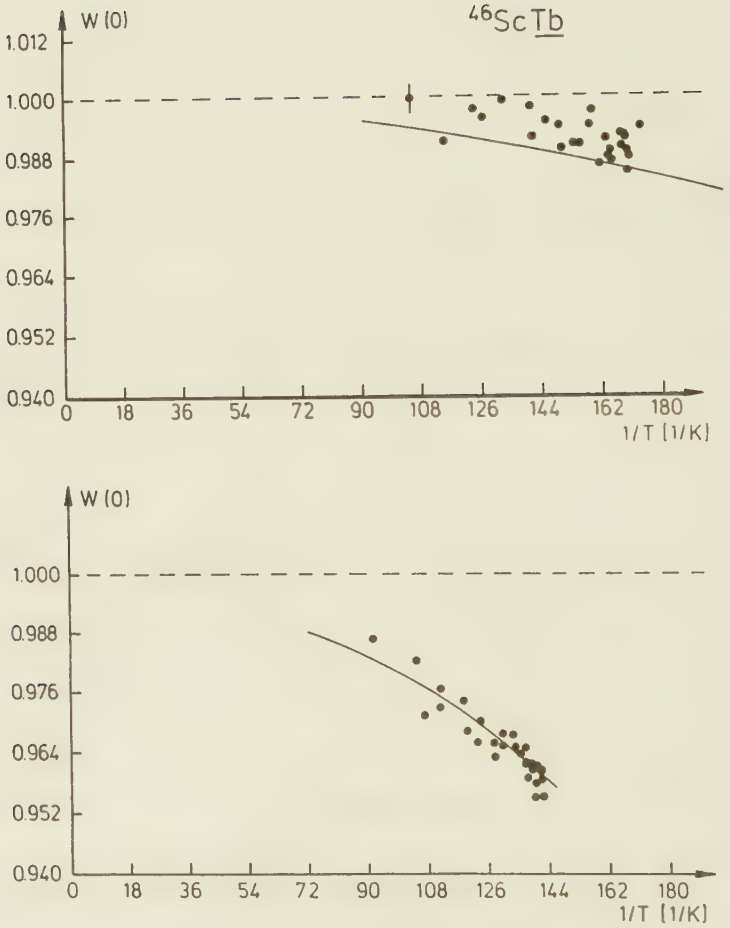
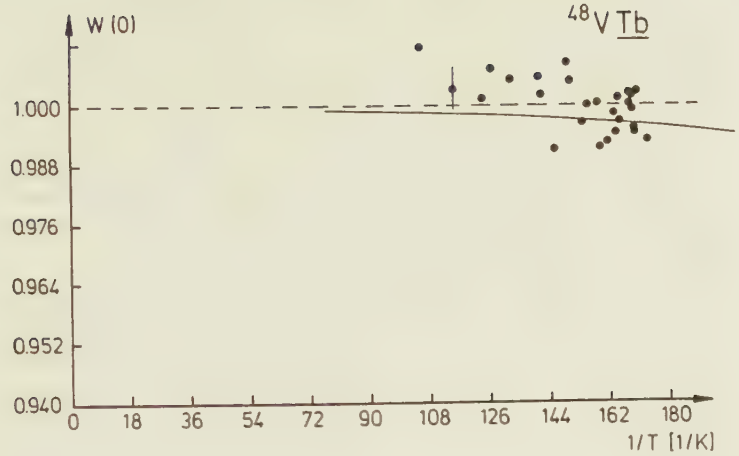


Abb.5.22 Vergleich der experimentellen Anisotropie mit der aus der Simulation gewonnenen (Kurve) für zwei verschiedene externe Magnetfelder
oben: B_0 = 4.0 T, unten: B_0 = 6.8 T



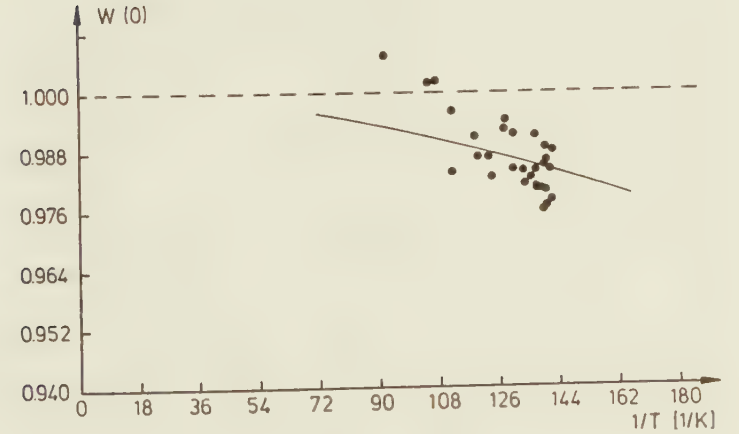


Abb.5.23 Vergleich der experimentellen Anisotropie mit der aus der Simulation gewonnenen (Kurve) für zwei verschiedene externe Magnetfelder
oben: B_0 = 4.0 T, unten: B_0 = 6.8 T

reichen. In der Abbildung 5.24 sind diese Versuche graphisch dargestellt, wobei die experimentellen Daten außerhalb der Zeichnung liegen. Eine Änderung der anderen Anisotropiekoeffizienten k_s bringt erst für wesentlich größere B_0-Felder eine Änderung.

Es scheint eher so zu sein, daß das magnetische Moment des Vanadiums und auch des Scandiums bei kleinen externen Feldern im wesentlichen senkrecht zu diesem zu stehen, ansonsten sind diese Anisotropien nicht erklärbar /BREpM/.

In der Tabelle (5.5) sind die Hyperfeinfelder und die daraus bestimmten magnetischen Momente für die 3d-Verunreinigungen aufgelistet, wobei der Vollständigkeit halber auch die Werte für Chrom und Mangan aus früheren Messungen mit aufgenommen wurden. In den beiden Abbildungen 5.25 und 5.26 sind diese Werte zusammen mit denen im Gadoliniumwirt graphisch dargestellt. Die eingezeichneten Kurven dienen nur als Hilfe für die Augen und sind kein Ergebnis theoretischer Rechnungen. Was sofort auffällt, ist die Ähnlichkeit der Kurven für die beiden Wirtsmetalle. Die Hyperfeinfelder für die Verunreinigungsatome der zweiten Hälfte der 3d-Übergangsreihe unterscheiden sich nur um den Beitrag der Leitungselektronenpolarisation. Da dieser bei der Abschätzung der lokalen Momente berücksichtigt wird, sind sie für diese Elemente nahezu identisch.

Für die erste Hälfte der Übergangsreihe sind die Unterschiede doch zum Teil beträchtlich, speziell für das Chrom. Hier läßt sich der Unterschied nicht durch die Leitungselektronenpolarisation erklären. Für die Elemente Vanadium und Scandium wird kein Vorzeichenwechsel des lokalen Momentes beobachtet im Unterschied zum Gadolinium. Allerdings sind sie relativ klein, so daß sie wegen der großen Unsicherheit der Hyperfeinfeldkonstante durchaus mit Null verträglich sind, für Scandium eine vertretbare Annahme.

Diese Hyperfeinfeldsystematik erhärtet die Annahme, daß, wie bereits vermutet wurde /CAM74/BRE75/, die Kopplung in diesen Systemen nicht über die s-Elektronen sondern über die d-Elek-

Abb.5.24 Berechnete Anisotropien für ^{46}ScTb in Abhängigkeit von der Temperatur und ihre Änderung bei Variation der Parameter k_{66} und B_{hf} (Text)

tronen geschieht. Wie Berechnungen gezeigt haben /HAR74/, ist der Überlapp und die Austauschenergie zwischen dem 4f- und dem 5d-Band viel größer als zwischen dem 4f- und dem 6s-Band. Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich das Terbium wie auch die anderen SE-Metalle wie ein d-Metall behandeln, das ganz am Anfang der Übergangsreihe steht, mit dem einzigen aber wichtigen Unterschied, daß es im Gegensatz zu den "echten" d-Metallen ein lokales Moment besitzt.

Das Modell von Campbell /CAM72/ sagt einen Vorzeichenwechsel des lokalen Momentes am Gastatom für die Mitte der Übergangsreihe voraus, was für Terbium nicht zutrifft und für Gadolinium zu kleinerem Z verschoben ist. Das relativ große lokale Moment am Mangan und am Chrom läßt sich vielleicht so erklären: wegen der großen Elektronegativität dieser beiden Elemente gegenüber den SE-Metallen sollte man annehmen, daß es einen Elektronentransfer zu ihnen gibt und sie somit eher der zweiten Hälfte der Übergangsreihe zuzurechnen sind. Für das Scandium und das Vanadium reicht ein möglicher Elektronentransfer wahrscheinlich nicht aus, um an diesen Gastatomen ein lokales Moment zu bilden.

Tabelle 5.5

Probe	B_{hf}/T	B_{cep}/T	B_{cp}/T	$R_{cp}/[T/\mu_B]$	μ/μ_B
ScTb	-2.3	-3.61	+1.31	-5.5	-0.24
VTb	-2.7	-4.54	+1.84	-6.5	-0.28
CrTb	+11.3	-5.01	+16.31	-7.0	-2.33
MnTb	+19.7	-5.46	+25.16	-7.5	-3.35
FeTb	+2.5[1)]	-5.93	+8.43	-8.0	-1.05
CoTb	-2.3	-6.36	+4.06	-8.5	-0.48

1)Dieser Wert wurde von der Bonner Gruppe /FOR83/ übernommen.

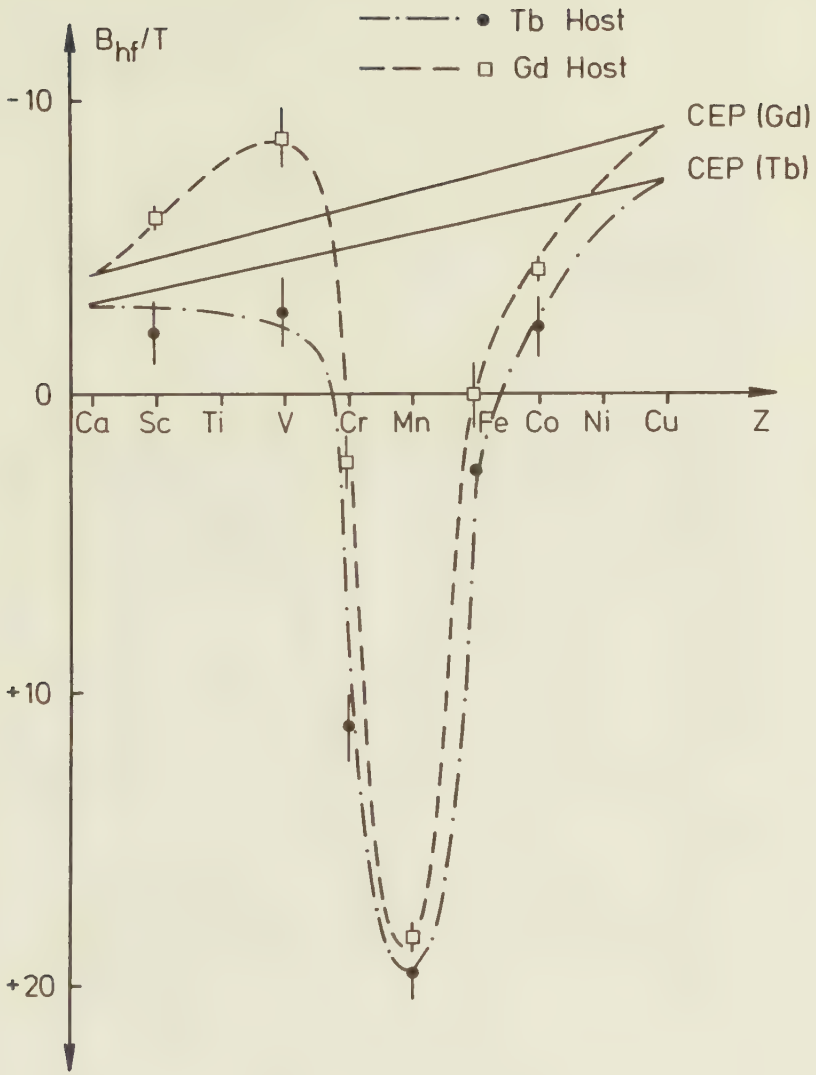


Abb.5.25 Hyperfeinfeldsystematik der 3d-Verunreinigungen in Terbium, zum Vergleich sind die Werte für den Gadoliniumwirt mit aufgenommen

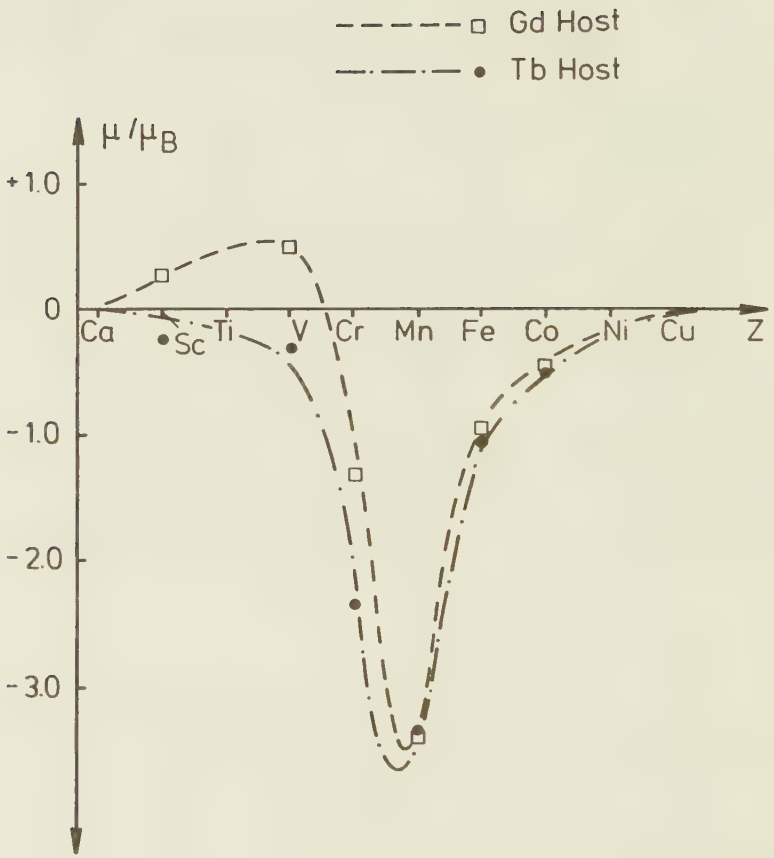


Abb.5.26 Lokale Momente der 3d-Verunreinigungen in Terbium, zum Vergleich sind die Werte für den Gadoliniumwirt mit aufgenommen

Tabelle 5.3

[ScTb polykristallin] Variation der Gewichtsfaktoren

B_0/T	B_R/T simuliert		B_{exp}/T	W(θ) simuliert		$W(\theta)_{exp}$
	Gew.0	Gew.2.6		Gew.0	Gew.2.6	
0.5	-2.24	-	0.7	0.9998	-	0.9988
1.0	-1.27	-1.53	0.1	0.9990	0.9983	1.0016
1.5	-0.40	-0.82	~0	0.9998	0.9994	1.0033
2.0	+0.63	+0.19	~0	1.0003	1.0002	1.0070
3.0	+1.73	+1.48	1.0	0.9978	0.9982	0.9973
4.0	+2.47	-	1.7	0.9925	-	0.9906
5.0	+3.36	+3.14	3.4	0.9843	0.9848	0.9781
6.0	+4.28	-	4.1	0.9714	-	0.9718
6.8	+5.04	+4.86	5.1	0.9597	0.9616	0.9603

B_R bedeutet das resultierende Magnetfeld aus B_o und B_{hf}.

Das Hyperfeinfeld B_{hf} für diese Berechnungen war B_{hf} = -2.3T. Gew.0 heißt isotrope Verteilung der 4f-Momente, Gew.2.6 heißt, daß die c-Achsen bevorzugt senkrecht zur Probenebene ausgrichtet sind in Form einer Gaußverteilung mit der Halbwertsbreite δ = 2.6rad.

Tabelle 5.4

[ScTb polykristallin] Variation des Koeffizienten k_{66}

B_0/T	B_{hf}/T	k_{66}	B_R/T	B_{exp}/T	$W(\theta)_{th}$	$W(\theta)_{exp}$
2.0	-2.3	860	+.63	~0	1.0003	1.0070
	"	650	+.61	"	1.0005	"
	"	440	+.62	"	1.0010	"
	"	220	+.62	"	1.0011	"
2.0	-1.8	220	+1.1	~0	1.0001	1.0070
	-2.8	"	$+5\cdot10^{-3}$	"	1.0015	"
	-3.3	"	-.88	"	1.0015	"
6.8	-2.3	220	+5.0	5.1	.9599	.9603
6.0	"	"	+4.3	4.1	.9715	.9718
5.0	"	"	+3.3	3.4	.9836	.9781
4.0	"	"	+2.4	1.8	.9928	.9906
3.0	"	"	+1.6	1.0	.9987	.9973
2.0	"	"	+.62	~0	1.0011	1.0070
1.5	"	"	-.31	~0	1.0009	1.0033
1.0	"	"	-1.1	0.1	.9999	1.0016
.5	"	"	-1.9	0.7	.9980	.9988

B_R bedeutet das resultierende Magnetfeld aus dem Hyperfeinfeld B_{hf} und dem externen B_0-Feld, das für die Berechnung der Anisotropie $W(\theta)_{th}$ in der Computersimulation verwendet wurde.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Hyperfeinfelder an 3d-Verunreinigungen in den beiden ferromagnetischen Wirtsgittern $ZrFe_2$ und Terbium mit der Methode der Tieftemperaturkernorientierung gemessen. Es zeigte sich, daß man aus den experimentellen Daten nur jeweils einen Wert für jedes Element erhielt. Die Bedenken darüber, daß die Verunreinigungen verschiedene Gitterplätze im $ZrFe_2$ besetzen würden und die Auswertung erheblich erschweren könnten, erwiesen sich als unbegründet. Das für die Auswertung der Terbiumdaten verwendete Modell läßt sich in der einfachen Form nur dann verwenden, wenn das externe Magnetfeld entweder größer oder kleiner ist als das Hyperfeinfeld am Verunreinigungsatom. Für kleine Hyperfeinfelder, die von gleicher Größe sind wie das externe B_0-Feld spielen Domäneneffekte und die hexagonale Basisanisotropie eine Rolle. Sie machen eine Auswertung der Kernorientierungsdaten für diese Fälle unmöglich. Sind externes Magnetfeld und Hyperfeinfeld unterschiedlich lassen sich die Daten ohne Probleme auswerten.

Nach der Abschätzung des Beitrages der Leitungselektronenpolarisation zum Hyperfeinfeld ließen sich die lokalen Momente für die 3d-Übergangselemente in den jeweiligen Wirtsmetallen berechnen.

Für die Hyperfeinfeldsystematik am System $ZrFe_2$, vergleicht man es mit der in reinem Eisen, ist das Maximum beider Kurven zu niedrigerem Z verschoben (Abb.5.6, 5.7). Es gliche damit einem fiktiven Element, das in der Übergangsreihe links vom Eisen läge und nicht wie das Mangan antiferromagnetisch sondern ferromagnetisch ordnet.

Für die Systematik im Terbiummetall, vergleicht man es mit dem Nachbarn im Periodensystem Gadolinium, sind die Hperfeinfelder bis auf den Beitrag der Leitungselektronenpolarisation gleichgroß. Das deutet daraufhin, wie es bereits vermutet wurde, daß die Kopplung in diesen Metallen im wesentlichen über die itineranten d-Elektronen zustandekommt.

7. LITERATURVERZEICHNIS

/AVI68/ F.T.Avignone, G.D.Frey
Rev. Scient. Inst. 39, 1941 (1968)

/BLG57/ R.J.Blin-Stoyle, M.A.Grace
Handbuch der Physik 42, 555 (1957)

/BOY76/ J.Boysen
Diplomarbeit Berlin (1976) unveröffentlicht

/BOY82/ J.Boysen, A.Kettschau, W.D.Brewer
Phys. Letters 95A, 502 (1982)

/BRE74/ W.D.Brewer
Tabellen der U_k, F_k-Koeffizienten unveröffentlicht (1974)

/BRE75/ W.D.Brewer, E.Wehmeier
Phys. Rev. B12, 4608 (1975)

/BREpM/ W.D.Brewer private Mitteilung
siehe auch /GR81D/

/CAM69/ I.A.Campbell
J. Phys. C2, 1338 (1969)

/CAM72/ I.A.Campbell
J. Phys. F2, L47 (1972)

/CAM74/ I.A.Campbell,W.D.Brewer,J.Flouquet,A.Benoit,B.W.Marsden, N.J.Stone
Solid State Com. 15, 711 (1974)

/DUD71/ K.J.Duff, T.P.Das
Phys. Rev. B3, 192, 2294 (1971)

/FES33/ E.Fermi, E.Segre
Z. für Physik 82, 729 (1933)

/FOR83/ M.Forker, R.Trzcinski, T.Merzhäuser
Hyp. Int. 15/16, 273 (1983)

/FRE62/ A.J.Freeman, R.E.Watson
Phys. Rev. 127, 2058 (1962)

/FUJ85/ H.Fujii, T.Okamoto, W.E.Wallace, F.Pourarian, T.Morisaki
J. Magn. Magn. Mat. 46, 245 (1985)

/GOL71/ A.V.Gold, L.Hodges, P.T.Panousis, D.R.Stone
Int. J. Magn. 2, 357 (1971)

/GRI79/ J.Grimm, W.D.Brewer, G.V.H.Wilson
J. de Pysique 40C5, 58 (1979)

/GR81D/ J.Grimm
Diplomarbeit Berlin (1981) unveröffentlicht

/GRI81/ J.Grimm, W.D.Brewer, J.Boysen, G.V.H.Wilson
Hyp. Int. 10, 861 (1981)

/GRI83/ J.Grimm, J.Boysen, W.D.Brewer, G.V.H.Wilson
J. Phys. F13, 1931 (1983)

/HAR74/ B.N.Harmon, A.J.Freeman
Phys. Rev. B10, 1979 (1974)

/HEI81/ A.A.Heidari-Dehkordi
Diplomarbeit Berlin (1981) unveröffentlicht
A.A.Heidari-Dehkordi, J.Boysen, W.D.Brewer
Hyp. Int. 9, 483 (1981)

/HER66/ C.Herring in "Magnetism IV"
ed. G.T.Rado, H.Suhl (1966)

/HIL82/ G.Hilscher
J. Magn. Magn. Mat. 27, 1 (1982)

/HUB63/ J.Hubbard
Proc. Roy. Soc. A276, 238 (1963)
Proc. Roy. Soc. A285, 542 (1965)

/KAI68/ K.Kai, T.Nakamichi, N.Yamamoto
J. Phys. Soc. Japan 25, 1192 (1968)

/KAN70/ K.Kanematsu, Y.Fujita
J. Phys. Soc. Japan 29, 864 (1970)

/KAN71/ K.Kanematsu
J. Phys. Soc. Japan 31, 1355 (1971)

/KAS66/ T.Kasuya in "Magnetism IIB" ,215
ed. G.T.Rado, H.Suhl (1966)

/KLE83/ B.M.Klein,W.E.Pickett,D.A.Papakonstantopoulos,L.L.Boyer
Phys. Rev. B27, 6721 (1983)

/KRA74/ K.S.Krane, C.E.Olsen, W.A.Steyert
Phys. Rev. C10, 825 (1974)

/LED78/ C.M.Lederer, V.S.Shirley (ed.)
Table of Isotopes (7.Edition) (1978)

/MAR58/ W.Marshall
Phys. Rev. 110, 1280 (1958)

/MAS56/ T.B.Massalski in
The Theory of Alloy Phases (1956)

/MUR79/ Y.Muraoka, M.Shiga, Y.Nakamura
J. Phys. F9, 1889 (1979)

/NIC83/ V.A.Niculescu, T.J.Burch, J.I.Budnick
J. Magn. Magn. Mat. 39, 223 (1983)

/OPP77/ A.Oppelt, J.Schöfer, G.Wiesinger, K.H.J.Buschow
J. Magn. Magn. Mat. 6, 163 (1977)

/PIE63/ E.Piegger, R.S.Craig
J. Chem. Phys. 39, 137 (1963)

/POU81/ F.Pourarian,H.Fujii,W.E.Wallace,F.K.Shinha,H.Kevin Smith
J. Phys. Chem. 85, 8105 (1981)

/RAO80/ G.N.Rao
Hyp. Int. 7, 141 (1980)

/RHY67/ J.J.Rhyne, A.E.Clark
J. Appl. Phys. 38, 1379 (1967)

/RHY72/ J.J.Rhyne in "Magn. Prop. of R.E.-Metals"
ed. R.E.Elliot (1972)

/RUK54/ M.A.Rudermann, C.Kittel
Phys. Rev. 96, 99 (1954)

/SHU53/ C.G.Shull, M.K.Wilkinson
Rev. Mod. Phys. 25, 100 (1953)

/STE52/ R.Sternheimer
Phys. Rev. 86, 316 (1952)

/STE71/ M.B.Stearns
Phys. Rev. B4, 4081 (1971)

/STE78/ M.B.Stearns
Phys. Rev. B17, 2809 (1978)

/STE79/ M.B.Stearns, J.M.Norbeck
Phys. Rev. B20, 3739 (1979)

/STO38/ E.C.Stoner
Proc. Roy. Soc. A165, 372 (1938)

/TOL53/ H.A.Tolhoek, J.A.M.Cox
Physica 19, 101 (1953)

/WIE82/ G.Wiesinger, G.Hilscher
J. Phys. F12, 497 (1982)

/WIL81/ A.R.Williams, R.Zeller, V.L.Moruzzi, C.D.Gelatt, J.Kubler
J. Appl. Phys. 52, 2067 (1981)

/YAM80/ Y.Yamada, H.Ohmae
J. Phys. Soc. Japan 48, 1513 (1980)

/YAM81/ Y.Yamada, K.Ohira
J. Phys. Soc. Japan 50, 3569 (1981)

Diese Arbeit wurde am Institut für Atom- und Festkörperphysik der Freien Universität Berlin durchgeführt und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 161 (Hyperfeinwechselwirkung) unterstützt.

Für die Betreuung der Arbeit möchte ich mich bei Herrn Prof. W.D.Brewer bedanken und auch für seine Anregungen und Diskussionen. Herrn Prof. E.Klein und allen Mitarbeitern der Tieftemperaturgruppe, Herrn Dipl.Phys. J.Grimm, Herrn Dr.Kettschau danke ich für Ratschläge und Unterstützung während der Arbeit.

Herrn Muschert und Herrn Thiel danke ich für die schwierigen mechanischen Arbeiten, sowie Frau Sedatis für das Anfertigen der zahlreichen Zeichnungen.

Lebenslauf

Name:	Jens Hans Boysen
Geburtsdatum:	10. Mai 1941
Geburtsort:	Dessau (DDR)
1947 - 51	Volksschule in Keitum / Sylt
1951 - 55	Oberschule Westerland / Sylt
1955 - 57	Gymnasium Köln-Mühlheim
1958 - 61	Lehre bei Dynamit-Nobel in Troisdorf und Besuch der Abendschule
Herbst 61	Gehilfenprüfung als Physiklaborant
1962 - 64	Besuch des W.H.Riehl-Institutes zur Erlangung der Hochschulreife in Düsseldorf
1964 - 67	Grundstudium der Physik an der Freien Universität Berlin
16.11.67	Diplomvorprüfung
1967 - 70	Hauptstudium an der F.U.B.
1971 - 76	Aufbau des Tieftemperaturlabors und Tätigkeit als Tutor am Fachbereich Physik
29.3.77	Abschluß des Diploms, Thema: Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften des Systems AuCo
1977 - 81	Wissenschaftlicher Angestellter am SFB 161
seit 1981	Wissenschaftlicher Angestellter am FB 20